

Nucleophile und elektrophile Substitutionsreaktionen am Cyclopropenyliumsystem

Claus Priesner

1977



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555625_0019

Nucleophile und elektrophile Substitutionsreaktionen
am Cyclopropenylionensystem

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München



vorgelegt
von
Claus Priesner
aus
München

1977



1. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Gompper
2. Berichterstatter: Doz. Dr. G. Szeimies

Tag der mündlichen Prüfung: 7. November 1977

DISSERTATIONS- UND FOTODRUCK FRANK oHG
8 München 2, Gabelsbergerstraße 15, Tel. 2 8 0 9 0 9 0

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1973
bis Juli 1977 am Institut für organische Chemie der Uni-
versität München unter Leitung von

Herrn Priv.-Doz. Dr. Robert Weiß

durchgeführt.

Inhaltsübersicht

	Seite
A Einleitung.....	1
B Allgemeiner Teil	3
I. S _N -Reaktionen am Cyclopropenyliumsystem	3
I.1 Umsetzungen von Cyclopropenyliumverbindungen mit Triphenylphosphan als Nucleophil	3
I.1.2 Cyclopropenyl-triphenylphosphoniumderivate und Triphenylphosphonio-cyclopropenyliumsysteme	3
I.1.3 Die Redoxhydrolyse von 1-Triphenylphosphonio- 2,3-bis(di-i.-propylamino)-cyclopropenyliumbis- chlorat (<u>1f</u>)	14
I.1.4 Donor-Akzeptor-Wechselwirkung in Cyclopropenylium- ionen	18
I.2 Umsetzungen von Cyclopropenyliumverbindungen mit Cyclopropenonen und Cyclopropenthionen als Nucleophilen	20
I.2.1 Cyclopropenone als Nucleophile	20
I.2.2 Cyclopropenthione als Nucleophile	25
I.2.3 Diskussion der Ergebnisse	28
I.3 Umsetzungen von Cyclopropenyliumverbindungen mit Ammoniakderivaten als Nucleophilen	32
II. S _E -Reaktionen am Cyclopropenyliumsystem	38
II.1 Elektrophile aromatische Substitution am Cyclopropenyliumsystem	38
II.2 Metallocyclopropenyliumsysteme	43

II.2.1	Palladio-cyclopropenyliumverbindungen	44
II.2.1.1	Darstellung	44
II.2.1.2	Reaktionen mit Elektrophilen	46
II.2.2	1-Lithio-2,3-bis-(di-i.-propylamino)-cyclo- propenylium-perchlorat	55
II.2.2.1	Darstellung	55
II.2.2.2	Reaktionen des Carbenoids	60
III.	Oxidation von Cyclopropenyliumsystemen	67
III.1	Oxidation von Cyclopropenonen	67
III.2	Oxidation von Cyclopropenthionen	74
III.2.1	Oxidation von phenyl- und t.-butylsubsti- tuierten Cyclopropenthionen	74
III.2.2	Oxidation des Bis-dimethylamino-cyclopropenthions	80
III.3	Oxidation tri-donorsubstituierter Cyclopropenyliumsysteme	84
III.3.1	Oxidation des 1,2-Bis-(di-i.-propylamino)-3-amino- cyclopropenyliumsystems	85
III.3.2	Oxidation des 1-Hydrazino-2,3-bis(di-i.-propyl- amino)-cyclopropenyliumchlorids (<u>39</u>)	91
III.3.3	Die Elektronenstruktur tri-donorsubstituierter Cyclopropenyliumsysteme	92
IV.	Reduktion von Cyclopropenyliumsystemen	96
C	Experimenteller Teil	101
D	Zusammenfassung	136
E	Literaturverzeichnis	138

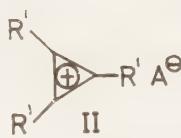
A. Einleitung

Einleitung

Die durch die Pionierarbeiten von R. Breslow vor nunmehr 20 Jahren initiierte Chemie des Cyclopropenylsystems hatte von Beginn an eine zentrale Thematik: die Theorie des aromatischen Zustandes im Sinne der Hückelregel. Dies änderte sich auch nicht wesentlich, als in den letzten 10 Jahren - insbesondere durch die Arbeiten von R. West und Z. Yoshida - neben den reinen Kohlenwasserstoffsystemen I zunehmend heteroatomsubstituierte Cyclopropenylsysteme II bekannt wurden.



R = H, Allyl, Aryl



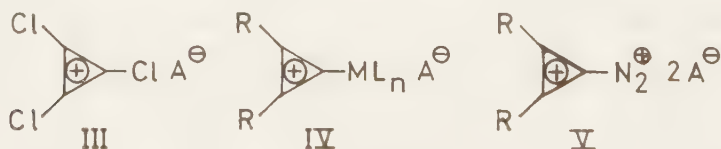
R' = O⁻, OR, NR₂, SR, F, Cl, Br

Zwei potentiell ebenso wichtige Aspekte dieses Systems wurden demgegenüber bisher weitgehend vernachlässigt. Zum einen dürfte nämlich das Cyclopropenylkation mit ca. 24 kcal/mol Ringspannung das am stärksten gespannte System der organischen Chemie darstellen. Dieser Umstand prädestiniert dieses Molekül zu einem vielseitigen Synthon im Zusammenhang mit Ringöffnungsreaktionen und Fragmentierungen.

Zum anderen ist das Cyclopropenylsystem der einzige bekannte Aromat, der sp-Hybride zu seinen Substituenten betätigt. Aufgrund dessen darf man interessante Querverbindungen zur Acetylenchemie erwarten, sowie auch markante Unterschiede zur Benzolchemie, insbesondere im Hinblick auf Substituenteneffekte.

Ziel dieser Arbeit war es, durch die Synthese der verschiedensten funktionellen Cyclopropenyliumsysteme und deren chemische Modifikation die Voraussetzung für eine breitere Bearbeitung dieser beiden Themenkreise zu schaffen. Einen gewissen Schwerpunkt sollte dabei die Synthese der bislang unbekannten -M-substituierten Cyclopropenyliumionen bilden. Angestrebte Methodik war dabei, derartige Systeme über bekannte und gut zugängliche Vorläufer des Typs III auf dem Wege der nukleophilen und ggf. der bislang unbekannten elektrophilen Substitution zu erschließen.

Besonders reizvoll erschien in diesem Zusammenhang die Synthese von Verbindungen des Typs IV und V, welche bisher unzugängliche Dreiringanaloge von Arylmetall- und Aryldiazoniumsystemen repräsentieren:



Salze IV und V können als nukleophile bzw. elektrophile "Cyclopropenyliumylierungsmittel" aufgefaßt werden und sollten zusammen fast beliebige Funktionalisierungen einer Ringposition im Cyclopropenyliumion erlauben.

Schließlich war daran gedacht, das Redoxverhalten der so erhaltenen neuen Cyclopropenyliumsysteme zu testen, in seiner Substituentenabhängigkeit zu charakterisieren und ggf. synthetisch zu nutzen.

B. Allgemeiner Teil

I

S_N-Reaktionen am Cyclopropenyliumsystem

Der folgende Abschnitt beschreibt eine Reihe von Experimenten, die die Untersuchung der Reaktionen von Cyclopropenylium-ionen mit Nucleophilen zum Ziel hatten.

I.1

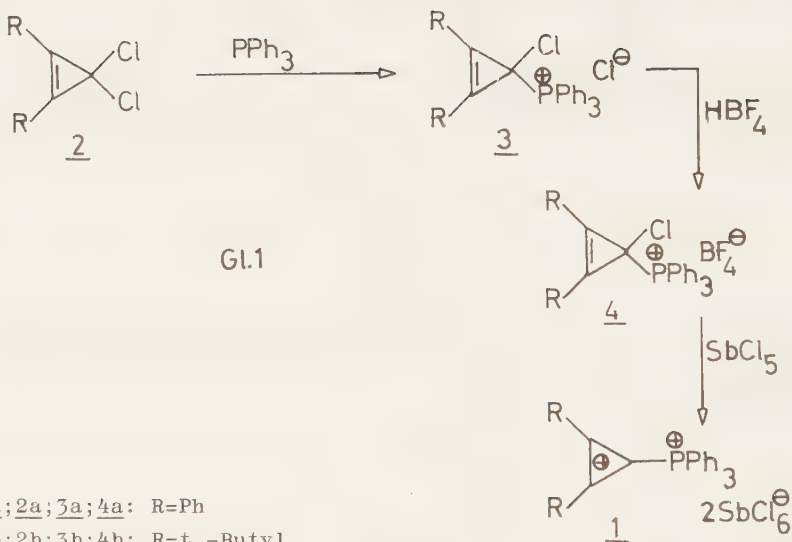
Umsetzungen von Cyclopropenyliumverbindungen mit Triphenylphosphan als Nucleophil

I.1.1

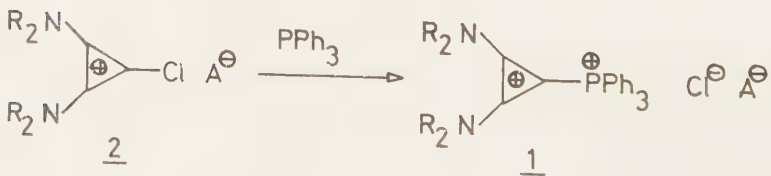
Cyclopropenyl-triphenylphosphoniumderivate und Triphenylphosphonio-cyclopropenyliumsysteme

In der Literatur sind Beispiele für Cyclopropensysteme bekannt, die einen Triphenylphosphoniumrest besitzen^{1,2}). Es wurde untersucht, ob ein derartiger -M-Substituent auch an ein Cyclopropenyliumsystem gebunden werden kann, bzw. ob solche Triphenylphosphonio-cyclopropenylium-dikationen 1 stabil sind.

Die Synthese dieser Salze erfolgte in zwei Stufen: Durch Substitution eines Chloratoms in den geminalen Dichlorcyclopropenen 2a und 2b durch Triphenylphosphan gelangte man zu den Cyclopropenyl-triphenylphosphoniumsystemen 3a/b bzw. 4a/b. Durch Abspaltung des noch an den Dreiring gebundenen Cl-Atoms mittels Antimonpentachlorid entstanden die Triphenylphosphonio-cyclopropenylium-dikationen 1a/b. (Gl.1)



Das 1,2-Bis-(di-i.-propylamino)-3-chloro-cyclopropenyliumchlorid 2c ergab mit Triphenylphosphan ohne Zusatz einer LEWIS-Säure das dikationische System 1c; in gleicher Weise entstand aus 1,2-Bis-dimethylamino-3-chloro-cyclopropenylium-hexachloroantimonat 2d mit Triphenylphosphan das Salz 1d. (Gl.2)



$\underline{1c}; \underline{2c}$: R=i.-C₃H₇; A⁻=Cl⁻
 $\underline{1d}; \underline{2d}$: R=CH₃; A⁻=SbCl₆⁻

Bezüglich der Synthese der Systeme 2 siehe exp. Teil. Maßgebend für die Auswahl der Reste R war deren unterschiedliche Donorfähigkeit, welche in der Reihe



zunimmt ^{3,4)}. Die Ursachen dieser Reihenfolge werden nach der Beschreibung der Experimente diskutiert.

Die Chloride 3a/b wurden nicht isoliert, sondern mit Tetrafluoroborsäure in die gut kristallisierenden, luftstabilen Salze 4a/b überführt.

Tabelle 1

Charakteristische Daten von 4a und 4b:

Substanz	Fp. °C	IR-Spektrum (KBr) cm ⁻¹	¹ H-NMR-Spektrum (τ) (CDCl ₃)	UV-Spektrum (CH ₂ Cl ₂) λ(ε)
<u>4a</u>	163-5 (Z.)	-	2,3 (s; 10H) 2,62 (s; 15H)	310 (19200)
<u>4b</u>	151-3 (Z.)	1834	2,40 (m; 15H) 8,88 (s; 10H)	269 (6700)

Im IR-Spektrum von 4a fehlt die für Cyclopropene und Cyclopropenylumderivate typische Ringschwingung, welche im Bereich von ca. 1750 - ca. 2000 cm⁻¹ liegt. Die Gründe für das Fehlen dieser Bande sind ungeklärt, bei dem unten beschriebenen System 1a ist jedoch eine entsprechende Bande vorhanden. Daraus, wie auch aus dem für die cis-Stilben-Einheit typischen UV-Spektrum ⁵⁾ ergibt sich das Vorhandensein des intakten Dreiringes in 4a. Die PPh₃-Gruppe wird sowohl durch ein verändertes Absorptionsmuster im Aromatenbereich des IR-Spektrums, wie durch das ¹H-NMR-Spektrum

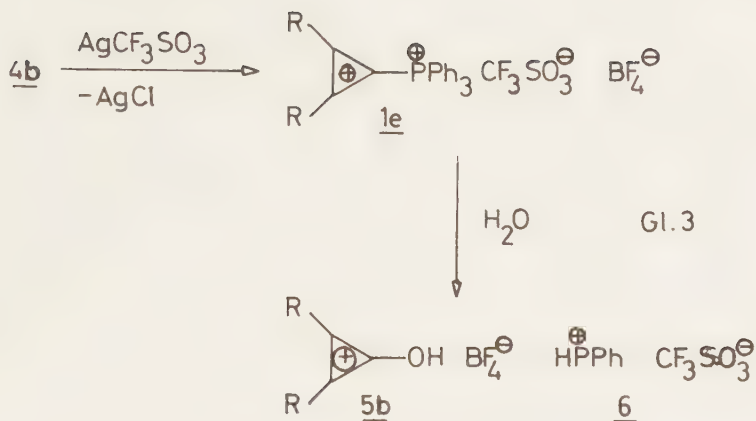
nachgewiesen. 4b besitzt eine Ringschwingungsbande im IR-Spektrum (bei 1834cm^{-1}). Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt neben dem Aromatenmultiplett ein Singulett für die beiden t.-Butylgruppen. Dies ermöglicht den Ausschluß einer zu 4b isomeren Struktur, bei der anstelle einer t.-Butylgruppe ein Cl-Atom an der Ringdoppelbindung steht. Eine solche Struktur wird für 4a durch das UV-Spektrum ausgeschlossen. Zusammen mit den Analysenwerten bestätigen diese Daten die angegebenen Strukturen für 4a und 4b. Besonders zu beachten ist das Vorliegen von 4a/b als Monokationen mit kovalent gebundenem Chlor. Bewiesen wird die kovalente C-Cl-Bindung durch die Umsetzung von 3 mit Tetrafluoroborsäure, bei der nur Monotetrafluoroborate (4a/b) gebildet wurden.

Tabelle 2

Charakteristische Daten von 1a und 1b:

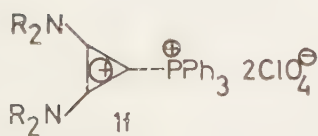
Substanz	Fp. °C	IR-Spektrum (KBr) cm^{-1}	UV-Spektrum (CH_2Cl_2) $\lambda(\epsilon)$	^1H -NMR-Spektrum (Aceton- d_6) τ
<u>1a</u>	108-11	1779	300(74000)	2,35(m;25H)
<u>1b</u>	98-100	-	268(12700) 274(12100)	-

Nur 1a ist an der Luft beständig; 1b neigt zur Zersetzung und muß unter Stickstoff bei -20°C aufbewahrt werden. Bei der Reaktion von 4b mit Silber-trifluormethansulfonat (Ag-triflat) entstand ein Niederschlag von Silberchlorid. Dies weist auf die Bildung des Dikations 1e hin. Offenbar wegen der großen Hydrolyseempfindlichkeit dieses Salzes fand man nur die Zersetzungsprodukte 5b und 6. (Gl.3)

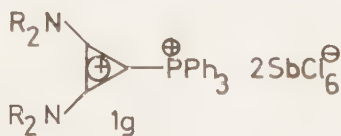


R = t.-Butyl

Das Experiment macht die drastische Erniedrigung der Hydrolyseempfindlichkeit derartiger Dikationen durch das Hexachloroantimonat-ion deutlich. Die Gründe für diesen Effekt sind ungeklärt.



1f: R=i.-C₅H₇



1g: R=CH₃

Tabelle 3

Charakteristische Daten von 1d, 1f und 1g:

Substanz	Fp. °C	IR-Spektrum (KBr) cm ⁻¹	UV-Spektrum (CH ₂ Cl ₂) λ(ε)	¹ H-NMR-Spektrum (CDCl ₃) τ
<u>1d</u>	158-63 (Z.)	1923	266 (qual.)	-
<u>1f</u>	201-04	1860	267 (4700) 273 (5000) 278 (4500)	2,0 (m; 15H) 5,59/6,57 (m; 4H) 8,43/8,53; 9,1/9,2 (Doppeldublett 1:1; 24H)
<u>1g</u>	180-83 (Z.)	1923	277 (19100)	-

Sämtliche dialkylaminosubstituierten Triphenylphosphonio-cyclopropenylionensysteme sind stabil und luftbeständig.

Die Dikationen 1d, 1f, 1g besitzen aufgrund der beiden freien Elektronenpaare an den N-Atomen die Möglichkeit zur Ausbildung der Radialengrenzstruktur "B", in welcher beide Ladungen auf den N-Atomen konzentriert sind:



R=CH₃; i.-C₃H₇ A=Cl⁻; ClO₄⁻; SbCl₆⁻

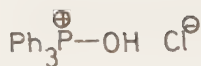
Die Bedeutung dieser Resonanzform für das Verständnis der oben genannten Systeme wurde anhand der Verbindung 1f genauer untersucht: Das ¹H-NMR-Spektrum weist ein Doppeldublett auf, während bei freier Drehbarkeit der (i.-C₃H₇)₂N-Gruppen nur ein Dublett zu erwarten ist. Diese Signalverdopplung entspricht der getrenn-

ten Registrierung von exo- und endoständigen i.-Propylgruppen und weist auf ein hohes Gewicht der Grenzstruktur "B" hin. Im IR-Spektrum findet man sowohl die A_1 - wie die E_1 -Bande (bei 1860 bzw. 1580 cm^{-1}). Dies stimmt mit der angenommenen C_{2v} -Symmetrie überein. Weiterhin zeigt 1f im ^{31}P -NMR-Spektrum (in CD_3CN ; H_3PO_4 als interner Standard) ein Singulett bei -8,45 ppm. Dieser Wert spricht für einen ausgeprägten Doppelbindungscharakter der CP-Bindung in 1f, wie aus den in Tabelle 4 angegebenen Werten für die Verbindungen 7; 8; 9 bzw. 10; 11 und 1b ersichtlich ist.

Tabelle 4

^{31}P -NMR-Daten der Verbindungen 1b und 7-11

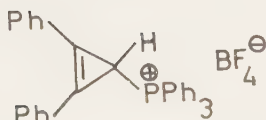
	^{31}P -NMR-Spektrum (ppm)	Lit.
$\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\overset{\oplus}{\text{P}}\text{Ph}_3 \text{ Cl}^-$ <u>7</u>	-6,52	6
<u>8</u>	-16,7	7
<u>9</u>	- 9,8	7



-43,7

8

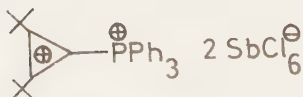
10



-26,0

1 a)

11



-53,6

-

1b

a) 11 wurde entsprechend Lit.¹⁾ dargestellt und dann spektroskopiert.

In den Beispielen 8 und 9 besitzt die CP-Bindung weitgehend Doppelbindungscharakter. In der Verbindung 7, einer Ethynylphosphoniumverbindung, erfolgt eine Rückbindung über die zwei orthogonalen π -Systeme der CC-Dreifachbindung in leere d-Orbitale des Phosphors; in 1f kann eine entsprechende Rückbindung über das π -System des Ringes und das orthogonal dazu stehende Walsh-Orbital erfolgen. Die Spektraldaten dieser drei Verbindungen liegen relativ nahe an dem für 1f gefundenen Wert. Das wird besonders deutlich, wenn man hiermit die Lage des P-Signals in den Spektren der Verbindungen 10; 11 und 1b vergleicht, die alle über eine stark aufgerichtete CP-Bindung verfügen. Besonders auffallend ist der Wert von -53,6 ppm für 1b, einem System, das nicht imstande ist, die positiven Ladungen auf die beiden neben der PPh_3 -Gruppe

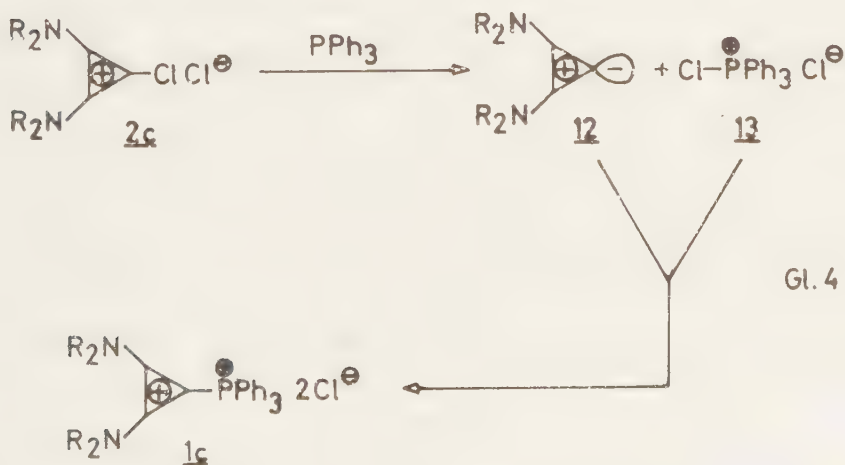
vorhandenen, Ringsubstituenten zu übertragen.

Wegen mangelnder Löslichkeit gelingt es nicht, von 1d und 1g ebenfalls ^{31}P -NMR-Spektren zu erhalten. Die Vermutung liegt indes nahe, daß auch für diese Salze die Radialengrenzstruktur von erheblicher Bedeutung ist. Für 1f bestätigen die erhaltenen Daten, daß die Grenzstruktur "B" eine sinnvolle Näherungsbeschreibung des Moleküls darstellt.

Die diskutierten Unterschiede zwischen aryl- bzw. alkylsubstituierten Verbindungen, wie 1a und 1b und dialkylaminosubstituierten Derivaten wie 1f, rechtfertigen die Annahme unterschiedlicher Bildungsmechanismen für die beiden Verbindungstypen.

Die Reaktion der Dichloride 2a und 2b mit Triphenylphosphan verläuft sehr wahrscheinlich nach einem $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus. Für die Umsetzung des ionischen Dichlorocyclopropens 2c (sowie des Hexachloroantimonates 2d) mit Triphenylphosphan scheint dagegen ein Eliminierungs-Additionsmechanismus gemäß Gleichung 4 eher zuzutreffen.

(Gl.4)



Die Annahme einer Carbenzwischenstufe 12 läßt sich folgendermaßen begründen: Durch die Donorwirkung der +M-Substituenten wird die positive Ladung im Ringsystem von 20 weitgehend neutralisiert; HMO-Berechnungen der π -Ladungsverteilung in bisdialkylaminosubstituierten Cyclopropenylm-ationen ergaben, daß in der nicht donorsubstituierten Ringposition nur eine geringe positive Partialladung (verglichen mit den beiden anderen Ringpositionen) vorhanden ist. Berücksichtigt man, daß Triphenylphosphan nucleophil genug ist, um Tetrachlorkohlenstoff unter Bildung des Trichlormethidions und des Chlorotriphenylphosphoniumions anzugreifen^{9,10,11}), so erscheint es durchaus denkbar, daß 2c mit Triphenylphosphan zunächst in das Carben 12 und das Phosphoniumion 13 übergeht, die dann unter Bildung von 1c rekombinieren. Bei diesem Reaktionsmechanismus braucht die energetisch günstige Delokalisierung der positiven Ladung im Dreiring nicht aufgehoben zu werden, da keine Cyclopropen-Zwischenstufe durchlaufen wird. Als weiteres Argument muß hinzugenommen werden, daß 2c mit Di-i.-propylamin nur bei Temperaturen oberhalb 100°C im Autoklaven reagiert¹²). Diese erhebliche Erniedrigung der Reaktivität beim Übergang von Triphenylphosphan zu Di-i.-propylamin als Nucleophil ist bei Annahme eines Additions-Eliminierungsmechanismus nicht zu verstehen. Mit dem vorgeschlagenen Eliminierungs-Additionsmechanismus ist dieser Befund aber ohne Schwierigkeiten vereinbar, da der zweite Reaktionsschritt - Angriff des Carbens 12 am quartären Ammoniumsalz 14 - nicht ablaufen kann, ein Angriff des Amins am Kation 2c jedoch sterisch und elektronisch ungünstig ist.

Im System 13 hingegen verfügt der Phosphor über energetisch günstig liegende freie d-Orbitale, die einen nucleophilen Angriff des Carbens 12 ermöglichen.

I.1.2

Stabilisierung von Cyclopropenyliumsystemen durch Donorsubstituenten

Es ist bekannt, daß Cyclopropenylium-Ionen im Gegensatz zu Carbeniumionen, durch Alkylreste besser stabilisiert werden, als durch Phenylgruppen^{3,4}). Dieses Verhalten des Cyclopropenyliumsystems hat folgende Gründe. Die C-Ligandenbindungen im Cyclopropenyliumsystem sind sp-hybridisiert^{13,14}), die entsprechenden Bindungen in offenkettigen Carbeniumionen sind normalerweise sp²-hybridisiert.

Der +I-Effekt wird umso stärker, je größer der Unterschied in der Hybridisierung zwischen den Liganden und dem Zentrum positiver Ladungsdichte ist. Alkylgruppen werden demnach über ihre sp³-Hybride ein Cyclopropenyliumion besser induktiv stabilisieren, als sp²-hybridisierte Phenylgruppen.

Der +M-Effekt, durch den Phenylreste ein Carbeniumion in der Regel gut stabilisieren können, ist im Falle des Cyclopropenylumions nur schwach ausgeprägt, was in erster Linie auf die energetisch ungünstige Lage des Cyclopropenylum- π^* -Akzeptororbitals zurückzuführen ist. (Das leere p-Orbital eines sp²-hybridisierten Carbeniumions ist nichtbindend, das Cyclopropenylum- π^* -Orbital dagegen antibindend.

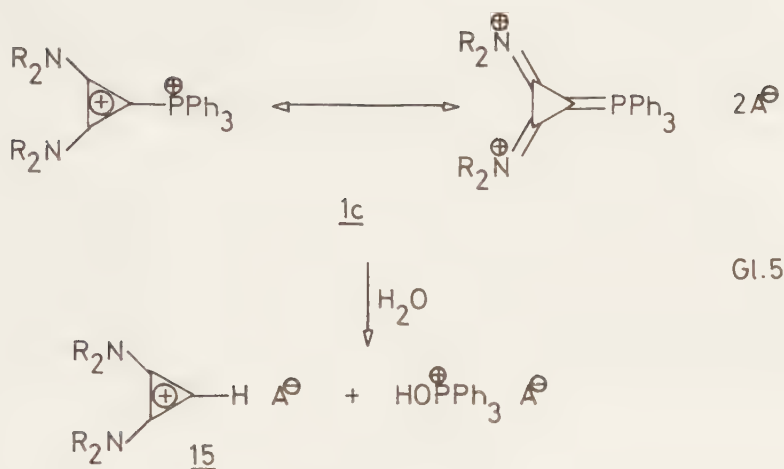
Es kommt also zu einer Umkehrung der stabilisierenden Wirkung von Aryl- und Alkylsubstituenten beim Übergang von R_3C^+ zu $R_3C_3^+$ -Systemen. Eine qualitative Vergleichbarkeit der Stabilisierung durch Alkyl- und Arylreste bleibt jedoch bestehen.

Sehr viel besser wird das Cyclopropenyliumsystem durch Dialkylaminogruppen stabilisiert. Zwar üben diese Reste einen negativen induktiven Effekt aus (-I-Effekt), dieser wird jedoch durch den im Falle des Stickstoffs sehr starken +M-Effekt weit überkompensiert.

I.1.3

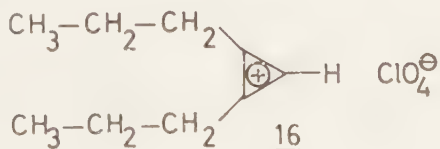
Die Redoxhydrolyse von 1-Triphenylphosphonio-2,3-bis-(di-i.-propyl-amino)-cyclopropenylium-bis-perchlorat (1f)

Bedingt durch die Fähigkeit der Dialkylaminosubstituenten in 1c; 1d; 1f; 1g, beide positiven Ladungen zu übernehmen, die bei den aryl- und alkylsubstituierten Dikationen 1a; 1b; 1e nicht vorhanden ist, darf man zwischen beiden Verbindungstypen Unterschiede im chemischen Verhalten erwarten. Untersucht wurde u.a. die Hydrolyse. Die aryl- bzw. alkylsubstituierten Systeme lieferten bei der Hydrolyse die protonierten Cyclopropenone (siehe Gl.3). Die Reaktion von 1f mit H_2O verlief hingegen im Sinne einer Redoxhydrolyse zum 3-H-substituierten Cyclopropenyliumsystem 15. (Gl.5) Dies entspricht dem Verhalten von Phosphinalkylenen gegenüber H_2O ¹⁵). 15 bildet feine, farblose Nadeln, die bei 201-203°C unzersetzt schmelzen. Von den spektroskopischen Daten dieses Salzes ist die



$R = i.-C_3H_7$ $A = ClO_4$

Aufspaltung der Dreiringsschwingung im IR-Spektrum in zwei Signale bei 1900 und 1860 cm^{-1} bemerkenswert, ebenso die ungewöhnlich hohe Lage des Ringprotonsignals im 1H -NMR-Spektrum bei $2,66\tau$. (Die von Breslow ^{16,17} synthetisierte Verbindung 16, deren Ringsubstituenten keinen +M-Effekt ausüben, besitzt ein 1H -NMR-Signal für das Ringproton bei $-4,15\tau$ (relativ zu einem Benzol-Standard in 50%-iger D_2SO_4)).



Während 16 nicht wasserbeständig ist, kann man 15 aus heißem Wasser umkristallisieren. Im Massenspektrum von 15 wird das unfrag-

mentierte Kation bei $m/e = 237$ als parent peak registriert. Diese Reaktion wurde unabhängig auch von K.Schönafinger und R.Gompper gefunden ¹⁸⁾. Eine weitere Darstellungsmethode für 15, die Reaktion von 20 mit Lithiumalanat, fand 1974 Yoshida ¹⁹⁾, ohne bislang experimentelle Details bekanntzugeben.

Das Verhalten der Systeme 1a; 1b; 1e einerseits und der Salze 1c; 1d; 1f; 1g andererseits, bei der Hydrolyse wird offenbar durch die unterschiedlichen Typen von Substituenten bewirkt. Das folgende Schema enthält eine MO-theoretische Deutung dieser Unterschiede:

Schema I
Redoxhydrolyse

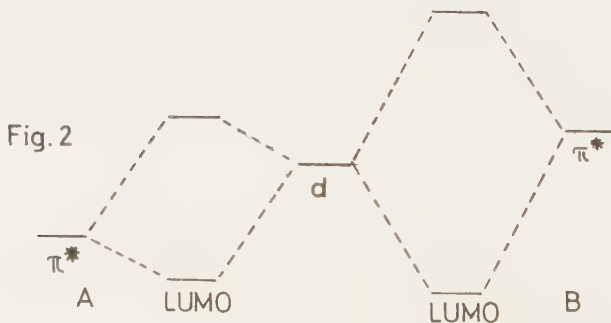
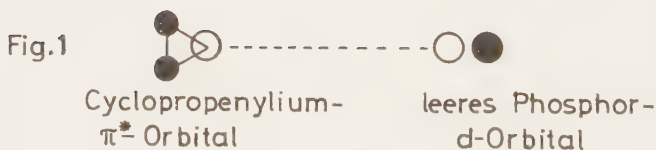


Fig. 1 des Schemas zeigt die Koeffizientenanordnung im symmetrischen π^* -Orbital des Cyclopropenyliumsystems, sowie ein leeres d-Orbital des Phosphors entsprechender Symmetrie, in der Aufsicht. Fig. 2 zeigt das MO-Diagramm der Wechselwirkungen zwischen dem Cyclopropenylium- π^* -Orbital und dem d-Orbital des Phosphors in qualitativer Form. Die Lage der Energieniveaus ist willkürlich gewählt. Im Fall "A" besitzt das LUMO stärkeren π^* -Charakter als d-Charakter, weil das π^* -Orbital dem durch die WW mit dem d-Orbital entstehenden LUMO näher ist. Fall "A" entspricht den Verhältnissen in aryl- und alkylsubstituierten Systemen. Bei einer orbitalkontrollierten Reaktion greift ein Nucleophil nicht am Phosphor, sondern am Dreiring an.

Werden in das Triphenylphosphonio-cyclopropenyliumsystem starke +M-Substituenten eingeführt, dann wird das π^* -Orbital angehoben, so daß es unter Umständen höher als das Akzeptororbital des Phosphors liegt. In diesem Fall "B" besitzt das durch die WW entstandene LUMO einen viel ausgeprägteren d-Charakter, während der π^* -Anteil abgenommen hat. Ein nucleophiler Angriff erfolgt nun am Phosphor.

Auch bei Annahme eines ladungskontrollierten Reaktionsverlaufs kommt man zu dem Ergebnis, daß durch die Radialengrenzstruktur die Abnahme der positiven Ladungsdichte am Ring - C-Atom größer sein wird als am P-Atom, womit der Angriff eines Nucleophils ebenfalls am Phosphor erfolgen sollte.

1.1.4

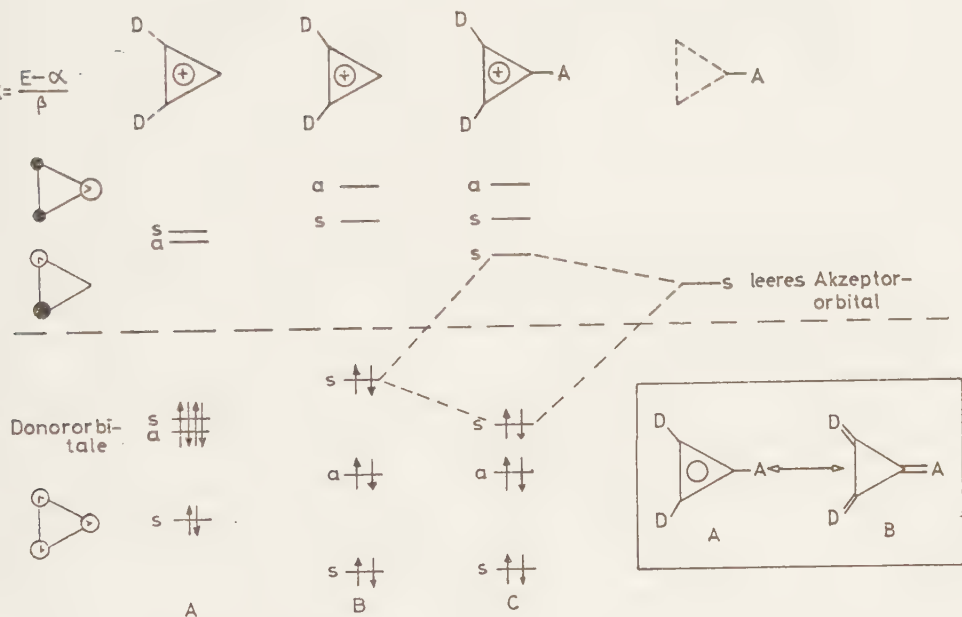
Donor-Akzeptor-Wechselwirkung in Cyclopropenylium-ionen

Die beschriebenen Experimente hatten ergeben, daß die Synthese von dikationischen Cyclopropenyliumsystemen mit einem -M-Substituenten möglich ist. Die aryl- bzw. alkyl-substituierten Triphenylphosphoniocyclopropenyliumverbindungen 1a und 1b waren dabei nur noch als Bis-hexachloroantimonate isolierbar, während das Tetrafluoroborat/Triflat 1e sofort hydrolytisch gespalten wurde. Die dialkylaminosubstituierten Derivate 1c und 1f entstanden dagegen ohne LEWIS-Säure-Zusatz und erwiesen sich als vollkommen stabil. Die folgenden MO-theoretischen Überlegungen sollen die Ursachen für die bemerkenswerte Stabilität und die hohe Bildungstendenz von Cyclopropenyliumsystemen mit zwei +M- und einem -M-Substituenten darlegen²⁰⁾.

Schema II zeigt ein Energieniveaudiagramm, in welchem die Wechselwirkungen von Donor(D)- und Akzeptorsubstituenten(A) in einem Cyclopropenyliumsystem dargestellt sind. Die Lage der Orbitale ist qualitativ festgelegt. In Spalte "A" ist das symmetrische(s) HOMO des Cyclopropenyliumsystems eingetragen. Darüber befinden sich zwei entartete besetzte Donororbitale. Spalte "A" zeigt den Zustand des Cyclopropenyliumsystems und der Donorgruppen vor der Bindungsbildung. In Spalte "B" sind diese Bindungen geknüpft; das ursprüngliche HOMO des Cyclopropenyliumsystems wird dabei abgesenkt, die Entartung der beiden Donororbitale aufgehoben. Das HOMO des neuen Systems liegt deutlich über dem Niveau der Ausgangsorbitale. In Spalte "C" wird an die noch freie Position des Ringes ein Akzeptorrest gebunden. Durch symmetriegerechte WW eines leeren Orbitals

Schema II

Donor-Akzeptor-Wechselwirkung in Cyclopropenylm-ionen



des Akzeptors mit dem HOMO des didonorsubstituierten Systems erfolgt eine Absenkung desselben. Dies entspricht einem Charge Transfer innerhalb des Molekls, was in den beiden Grenzstrukturen "A" und "B" (Kasten) ausgedrckt ist. Diese Resonanzformen stellen die VB-theoretische Beschreibung des obigen Sachverhaltes dar. Inwieweit sich die Resonanzform "B" (Heteroradialenstruktur) zur Beschreibung der Bindungsverhltnisse in donor-akzeptorsubstituierten Cyclopropenylm-systemen eignet, muB ffr jeden Einzelfall abge-

schätzt werden; wie bereits ausgeführt, sind die Ring-C-Atome sp-hybridisiert, weshalb relativ kurze exocyclische C-Gr-Bindungen gebildet werden, so daß mit einer starken WW im Sinne der obigen Resonanzform "B" zu rechnen ist. Die Dikationen 1 stellen Systeme dar, deren Akzeptorrest leere d-Orbitale besitzt. Die gleichen Überlegungen gelten auch für Akzeptorreste mit leeren p-Orbitalen, wie z.B. der Diazoniumgruppe (siehe unten).

I.2

Umsetzungen von Cyclopropenyliumverbindungen mit Cyclopropenonen und Cyclopropenthionen als Nucleophile

Umsetzungen von Chlorocyclopropenylium-ionen mit Nucleophilen sind Gegenstand einer Reihe von Arbeiten^{21,22,23}. Die hohe Polarisierung der CX-Doppelbindung (X=O;S) in Cyclopropenonen und Cyclopropenthionen (z.V. 5,14D für Diphenylcyclopropenen²⁴) läßt vermuten, daß diese ebenfalls in der Lage sein könnten, Cyclopropenyliumderivate nucleophil anzugreifen. Man ließ Chlorocyclopropenyliumverbindungen mit Cyclopropenonen und -thionen reagieren, wobei am Chlorocyclopropenyliumsystem und am Cyclopropenon bzw. -thion entweder gleiche oder unterschiedliche Substituenten standen; dabei bildeten sich symmetrisch und unsymmetrisch gebaute Reaktionsprodukte.

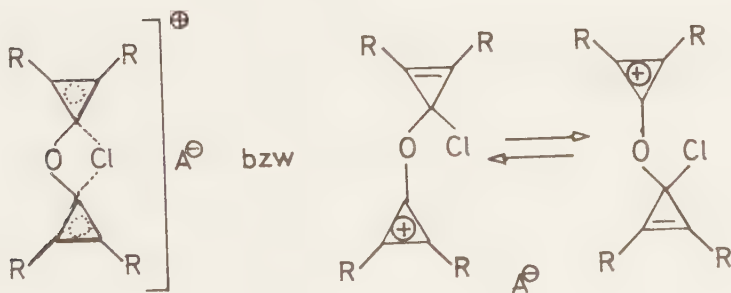
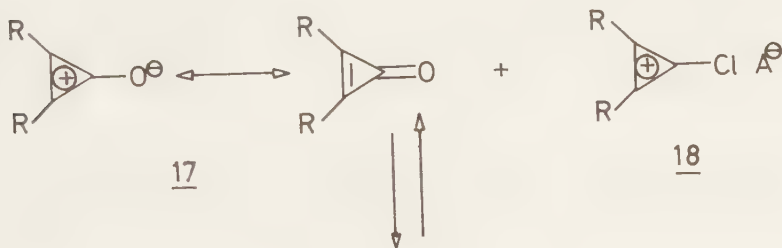
I.2.1

Cyclopropenone als Nucleophile

Das nachfolgende Schema III erlaubt einen Überblick über einen Teil der durchgeführten Experimente:

Schema III

Umsetzungen von Chlorocyclopropenylum-systemen mit Cyclopropenonen. (Die zwei jeweils verbleibenden Ringpositionen beider Reaktionspartner sind gleichartig substituiert.)



nur f. $\text{R} = \text{N}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2$

+ SbCl_5

2SbCl_6^-

17a; 18a; 19a; 20a: $\text{R} = \text{Ph}$

17b; 18b; 19b; 20b: $\text{R} = \text{t.-Butyl}$

17c; 19c; 20c: $\text{R} = (\text{i-C}_3\text{H}_7)_2\text{N}$

18a/b; 19a/b; 20a/b: $\text{A} = \text{SbCl}_6^-$

19c; 20c: $\text{A} = \text{Cl}^-$

21: $\text{R} = (\text{i-C}_3\text{H}_7)_2\text{N}$

Die Umsetzungen von 17a mit 18a und 17b mit 18b verliefen bei RT in Methylenchlorid als Lösungsmittel. Die entstandenen Produkte 19a/20a bzw. 19b/20b fielen als luftstabile Substanzen an. Die Reaktion von 17c mit 2c lieferte das Dikation 21, das als Bis-hexachloroantimonat isoliert wurde. Die wichtigsten Daten der Reaktionsprodukte 19a/20a bzw. 19b/20b und 21 sind in Tabelle 5 zusammengefaßt:

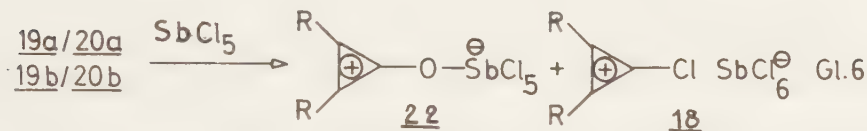
Tabelle 5

Charakteristische Daten der Verbindungen 19a/20a sowie 19b/20b und 21

Substanz	Fp. °C	IR (KBr) cm ⁻¹	¹ H-NMR(τ)	Aussehen	Ausbeute % d.Th.
<u>19a/20a</u>	193-95 Z.	1890		schwachgelbe feine Krist.	72
<u>19b/20b</u>	131-33	1886	8,0(s)(CDCl ₃)	farbl.Krist.	71
<u>21</u>	288-92 Z.	1923	6,0(m;8H)	farbl.Krist.	58
	288-92 Z.	1923	8.60/8,73 (d;1:1;48H) (CD ₃ CN)	farbl.Krist.	58

Bei der Umsetzung von 1c mit 2c entsteht das Dikation 21 als Dichlorid. Durch Zusatz von Antimonpentachlorid geht es in das Bis-hexachloroantimonat über. Das Vorliegen von 21 als dikationisches System ist durch diese Reaktion bewiesen. Aus dem ¹H-NMR-Spektrum und dem IR-Spektrum ergibt sich die Äquivalenz aller vier Substituenten R bzw. das Vorhandensein zweier Cyclopropenylum-ionen im Molekül 21. Die Struktur von 21 konnte auch durch eine unabhängige Synthese bestätigt werden, deren Beschreibung weiter unten erfolgt. Die Strukturbestimmung der Reaktionsprodukte, die bei den Umsetzun-

gen 17a mit 18a und 17b mit 18b entstanden, war nicht so unproblematisch. In keinem Fall entstanden dikationische Systeme, da die Reaktionsprodukte mit Silber-trifluormethansulfonat (abgekürzt: Silbertriflat) keinen Niederschlag von Silberchlorid bildeten und mit Antimonpentachlorid die Spaltprodukte 22a/b und 18a/b isoliert wurden. (Gl.6)



22a R=Ph

18a: R=Ph

22b R=t.-Butyl

18b: R=t.-Butyl

Im ^1H -NMR-Spektrum von 19b/20b wird nur ein Singulett bei 8.0 τ registriert. Daraus ergibt sich die Äquivalenz aller vier t.-Butylgruppen im System 19b/20b. Das Tieftemperatur- ^1H -NMR-Spektrum (aufgenommen bei -60 $^\circ\text{C}$) zeigt keine Aufspaltung des Singuletts. Damit ergibt sich die Folgerung, daß entweder ein schnelles Gleichgewicht zwischen den tautomeren Systemen 20 vorliegt, oder daß das Cl-Atom gleichzeitig eine Wechselwirkung mit beiden Ringen aufrechterhält, was durch 19 veranschaulicht werden soll. Falls ein Gleichgewicht im Sinne von 20 existiert, ist nur eine sehr kleine Aktivierungsenergie für den Übergang der beiden tautomeren Formen ineinander zu überwinden, wie sich aus dem Tieftemperatur- ^1H -NMR-Spektrum ergibt. Mit Hilfe dieser Befunde ist aber die Frage, ob ein schnelles Gleichgewicht vorliegt, oder eine Bindung des Cl-Atoms an beide Ringsysteme zugleich besteht, nicht zu entscheiden. Für das Reaktionsprodukt 19b/20b ist eine analoge ^1H -NMR-Untersu-

chung nicht möglich, da die Phenylprotonen kein Singulett zeigen. Aufgrund der qualitativen Vergleichbarkeit von phenyl- und t.-butyl-substituierten Systemen und der sehr niedrigen Energiebarriere, die für ein mögliches Gleichgewicht 20b gefunden wurde, scheint es gerechtfertigt, eine Struktur auszuschließen, in der das Cl-Atom fest an einen der beiden Ringe gebunden ist. Das IR-Spektrum von 19a/20a liefert ebenfalls keinen Beweis für eine zu 19b/20b analoge Struktur. Zwar ist nur eine Ringschwingung vorhanden, (bei 1890cm^{-1}), aber das Fehlen einer zweiten ist kein zuverlässiges Indiz für die Äquivalenz beider Dreiringe im Molekül.

Wenn die beiden Reaktionspartner - Cyclopropenon und Chlorocyclopropenylium-ion - unterschiedlich substituiert sind, so entstehen asymmetrische Systeme. Ein Vertreter dieser Spezies wurde dargestellt: Die Umsetzung von 17a mit 18b ergab dasselbe Reaktionsprodukt, 23/24, wie die Umsetzung von 17b mit 18a. (Gl.7)



Gl. 7

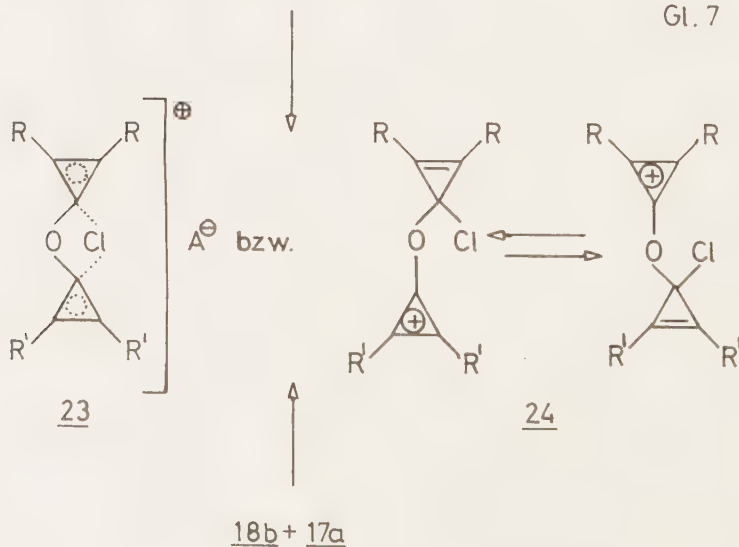


Tabelle 6

Charakteristische Daten von 23/24:

Substanz	Fp. °C	IR-Spektrum (KBr) cm ⁻¹	¹ H-NMR-Spektrum (Aceton-d ₆)(τ)	Ausbeute (% d.Th.)
<u>23/24</u>	178-80 (Z.)	1886	2,25(m; 10H) 8,52(s; 18H)	<u>74</u>

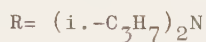
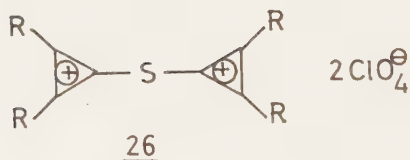
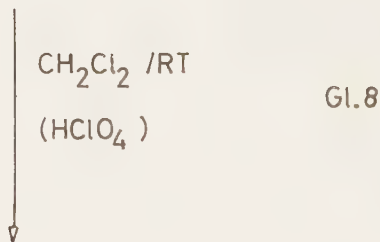
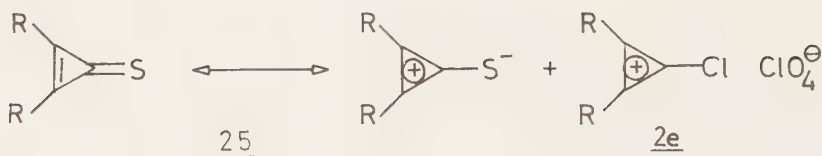
Die Reaktion von 23/24 mit Silbertriflat ergab keinen Niederschlag von Silberchlorid. Antimonpentachloridzusatz bewirkte eine Spaltung des Moleküls in 22a und 18b. Die Tatsache, daß nur 22a und 18b gebildet wurden, bestätigt, daß Alkylsubstituenten ein Cyclopropenylium-ion besser als Phenylreste stabilisieren. Eine Umsetzung des di-i.-propylaminosubstituierten Chlorocyclopropenylium-ions 2e mit 17a oder 17b wurde nicht beobachtet.

1.2.2

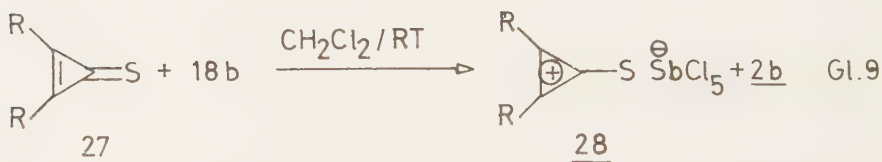
Cyclopropenthione als Nucleophile

1973 berichtete Yoshida von der Synthese eines symmetrisch substituierten, zu 21 analogen Thioether-dikations 26, aus dem Bis-(di-i.-propylamino)-cyclopropenthion 25 und dem Chlorocyclopropenyliumderivat 2e²⁵). (Gl.8)

Bezüglich der Darstellung des Thions 25 siehe Lit. 25. Die Bildung von 26 ist zu erwarten, nachdem auch das Oxaderivat 21 dargestellt werden konnte. Allerdings bleibt die Bildung von Thioether-dikationen auf +M-substituierte Systeme beschränkt, wie die folgenden Experimente zeigen. Setzte man das Di- t.-butyl-



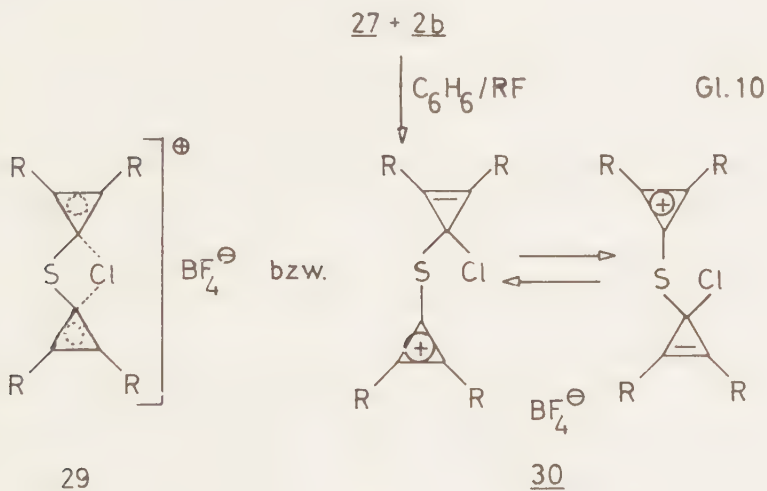
cyclopropenthion 27 mit 18b um, so erhielt man anstelle des S-Analogons zu 19b/20b, das Antimonpentachloridaddukt des Thions 25, 28 sowie 2b. (Gl. 9)



$\text{R} = \text{t.}-\text{Butyl}$

(Die Synthese des Thions 27 wird in Abschnitt II.2 beschrieben)

Der obige Reaktionsverlauf kommt zustande, weil 27 ein sehr guter Komplexligand ist, und vom Hexachloroantimonat rascher angegriffen wird, als vom Kation 18b. Es kommt zur Ablösung eines Cl-Liganden, der durch 27 ersetzt wird; das freigewordene Chlorid reagiert mit dem Cyclopropenylsystem zum Dichlorcyclopropen 2b. Wurde 27 mit dem kovalenten 2b umgesetzt, so fand erst bei erhöhter Temperatur eine Reaktion statt. Nach Zusatz von Tetrafluoroborsäure isolierte man das monokationische Derivat 29/30. (Gl.10)



R= t.-Butyl

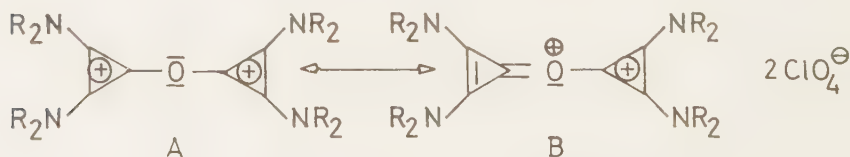
Mit Silbertriflat bildete 29/30 keinen Niederschlag. Die Substanz besitzt im IR-Spektrum eine Ringschwingungsbande bei 1886 cm^{-1} ; im 1H -NMR-Spektrum findet man ein Singulett bei $8,54\tau$, woraus sich die Äquivalenz aller vier t.-Butyl-Gruppen ergibt. Diese Daten rechtfertigen eine Zuordnung des Reaktionsproduktes zum Strukturtyp 29 bzw. 30. Auch hier ist eine Entscheidung darüber, welcher

Strukturvorschlag das Molekül besser beschreibt, nicht möglich gewesen. Bei der obigen Reaktion entsteht 29/30 in schlechter Ausbeute (11% d.Th.), neben einer Anzahl anderer Substanzen. Offenbar zersetzt sich das Reaktionsprodukt bei der zu seiner Darstellung erforderlichen Temperatur bereits mit merklicher Geschwindigkeit. Möglicherweise ist für die geringe Stabilität von 29/30 auch das Fehlen des Hexachloroantimonat-ions mitentscheidend; ein deutlicher Effekt dieses Anions wurde bereits beim Vergleich von 1b mit 1e festgestellt. (Vgl. Abschnitt I.1.1)

I.2.3

Diskussion der Ergebnisse

21 stellt den ersten bekannten Vertreter einer Substanzklasse dar, in welcher ein Sauerstoffatom an zwei Carbenium-akzeptorzentren gebunden ist. Es ist bezeichnend, daß die Synthese eines Bicyclopropenylether-dikations nur gelingt, wenn an den Dreiring sehr gute Elektronendonoren gebunden sind. Für 21 ist neben der oben verwendeten Struktur noch eine mesomere Grenzform möglich, bei der das O-Atom zum Träger einer positiven Ladung wird:



Falls die Resonanzform "B" von Bedeutung ist, sollte dies anhand einer merklichen Aufweitung des COC-Bindungswinkels erkennbar werden. Die zur Klärung dieser Frage notwendige Röntgenstrukturanalyse von 21 steht noch aus. Allerdings ist die Wahrscheinlichkeit für ein solches Gewicht der Grenzstruktur "B" nicht hoch, da in "B" die Elektronendelokalisierung in einem Dreiring aufgehoben ist, und die positiven Ladungen einander stärker elektrostatisch abstoßen.

Im bisherigen Text wurde für die Monokationen 19a/b/c, 23 und 29 ein Strukturvorschlag formuliert, der eine gleichzeitige Bindung des Cl-Atoms an beide Ringe symbolisiert. Die experimentellen Daten sprechen für eine Äquivalenz beider Ringe; das folgende Schema IV soll verdeutlichen, wie man sich das Zustandekommen einer solchen Bindungsbeziehung des Chlors zu beiden Ringen vorstellen kann:

Fig. 1 zeigt das symmetrische Akzeptororbital eines Cyclopropenylliumsystems.

Fig. 2 zeigt ein Etherdikation. An den C-Atomen 1 und 1' sind die senkrecht auf der Ringebene stehenden π^* -Orbitale eingezeichnet. Darüber ist ein Cl-Atom mit zwei besetzten p-Orbitalen aufgetragen. Zwischen den p-Orbitalen des Cl-Atoms und den beiden π^* -Orbitalen ist eine bindende Wechselwirkung möglich, wenn der COC-Bindungswinkel $\angle$ Werte oberhalb von ca. 110° annimmt.

Diese Vorstellung liegt den

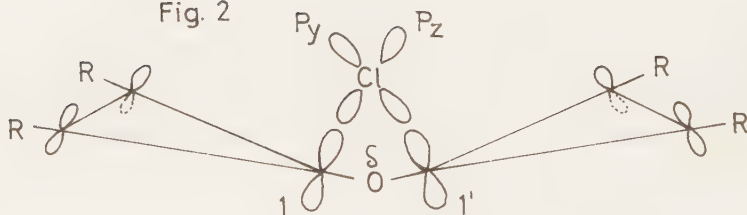
Schema IV

Wechselwirkung des Chlors mit den beiden Ringen in den Bicyclopropenylether-kationen 19a/b/c, 23 und 29

Fig. 1



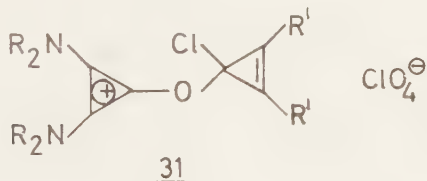
Fig. 2



Strukturen 19, 23 und 29 zugrunde. Zur Bildung eines Dikations kommt es, wenn durch stark donierende Reste R der Akzeptorcharakter des π^* -Orbitals weitgehend reduziert wird. Dieser Vorgang ist eventuell mit einem Anwachsen von δ verknüpft. Bei schwächer elektronenschiebenden Resten R bleibt die Wechselwirkung zwischen den beiden orthogonalen p-Orbitalen des Chlors und den beiden π^* -Orbitalen erhalten. Die Reaktion bleibt dann auf der Stufe des Monokations stehen.

Wenn beide Dreiringsysteme gleiche Substituenten R tragen, ist die WW der zwei p-Orbitale mit den π^* -Orbitalen gleich stark, d.h. es entsteht eine symmetrische Struktur. Sind die beiden Substituenten-

gruppen nicht identisch, entsteht eine asymmetrische Struktur, bei der das Chlor stärker an das schwächer stabilisierte Cyclopropenylium-ion gebunden ist. Ein Extrembeispiel ist die folgende Struktur 31:



R= i-C₃H₇

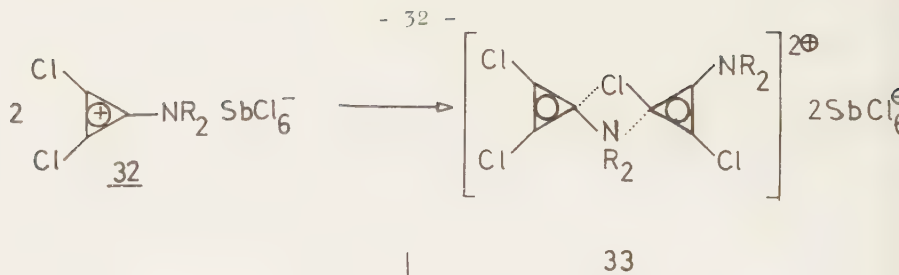
R= Ph

Wie oben angeführt, gelang die Synthese von 31 nicht mehr. Vermutlich reicht die Nucleophilie des Cyclopropenons 17a nicht mehr aus, um 2e anzugreifen.

Diese Konzeption bietet eine plausible Erklärung für die Bildung des Dikations 21 und der Monokationen 19a/20a, 19b/20b und 23/24. Für die Schwefelverbindung 29/30 gelten die gleichen Überlegungen. Hingewiesen sei noch auf die Ähnlichkeit zwischen den "chlorverbrückten" Strukturen und anorganischen Verbindungen mit Chlorbrücken, z.B. Aluminiumchlorid.

R. Weiß gelang 1976 der Nachweis der ersten Ligandendisproportion am Cyclopropenyliumsystem²⁶). (Gl.11)

Das Dimethylamino-dichloro-cyclopropenyliumsystem 32 disproportioniert in die Bisdialkylamino-chloro-Verbindung 2d und das Trichlorocyclopropenyliumsystem 34. Die bei dieser Reaktion diskutierte Zwischenstufe 33 entspricht vollständig den Strukturen 19, 23 und 29. Reagieren in obigem Beispiel zwei Cyclopropenylium-ionen miteinander, so kommen die Strukturen 19, 23 und 29 bei der Reak-



Gl. 11

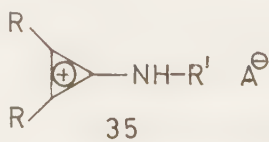


tion eines Cyclopropenyliumsystems mit einer formal neutralen Verbindung zustande. Eine Reaktion des Thions 27 mit den Cyclopropenen 17, bei der ein Ligandenaustausch zwischen zwei neutralen Derivaten stattfände, wurde nicht beobachtet.

I.3

Ammoniakderivate als Nucleophile

Bei der Umsetzung von geeigneten Cyclopropenylium-ionen mit primären Aminen, Hydrazinderivaten oder Hydroxylamin, würde man als Reaktionsprodukte Systeme des Typs 35 erwarten.



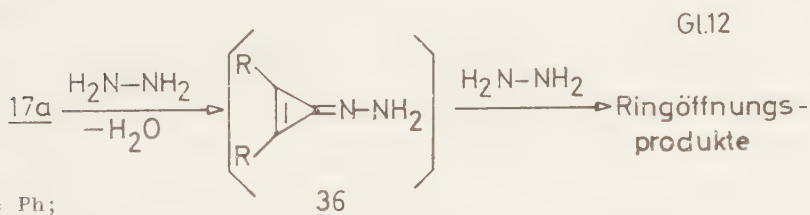
R = Ph; t.-Butyl; (i.-C₃H₇)₂N; R' = H; NH₂; Alk; Ar;
A⁻ = ClO₄⁻; Cl⁻; SbCl₆⁻

Man hätte damit eine breite Palette unterschiedlich gut stabili-
sierter Cyclopropenyliumsysteme mit einem reaktionsfähigen +M-Sub-
stituenten geschaffen. (Aus der Literatur kennt man eine Anzahl
von Cyclopropenyliumderivaten mit drei R_2N -Substituenten^{27,28)}

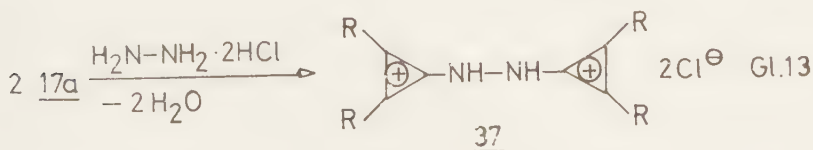
(R= Ar; Alk))

Die besonderen Eigenschaften dieser Derivate, die auf die drei +M-
Ringsubstituenten zurückzuführen sind, werden in Abschnitt III.3
näher diskutiert werden.)

W.Jones fand 1968, daß bei der Umsetzung von Diphenylcyclopropenon
17a mit Hydrazin anstelle des Hydrazons 36 lediglich Ringöffnungs-
produkte entstehen²⁹⁾. Das bei der Reaktion gebildete 36 wird durch
die Base unter Ringöffnung angegriffen. (Gl.12)



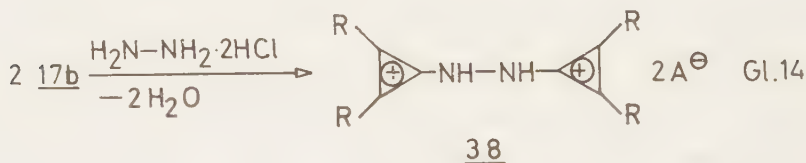
Arbeitet man unter sauren Bedingungen, z.B. indem man 17a mit Hy-
drazindihydrochlorid umsetzt, so erhält man das Dihydrochlorid des
Azins, 37²⁹⁾. (Gl.13)



R= Ph;

Eine Synthese von 36 wurde in der Literatur noch nicht beschrieben.

Auch das Di-*t*.-butylcyclopropenon 17b ergab bei der Reaktion mit Hydrazindihydrochlorid nicht das Hydrazon, sondern ebenfalls das Azindihydrochlorid 38a. (Gl. 14)



38a: $\text{A}^\ominus = \text{Cl}^\ominus$; 38b: $\text{A}^\ominus = \text{ClO}_4^\ominus$ $\text{R} = \text{t.}-\text{Butyl}$

Mit Perchlorsäure geht 38a in das gut kristallisierende farblose 38b über. Folgende Daten kennzeichnen 38: Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei $8,52\tau(\text{CDCl}_3)$, was die Äquivalenz aller *t*.-Butylgruppen beweist; im IR-Spektrum tritt bei 1897 cm^{-1} eine Ringschwingung auf. Das Massenspektrum zeigt einen Peak bei $m/e=329(90\%)$ und bei $m/e=328(100\%)$. Diese Signale entstehen bei Abstraktion von einem bzw. zwei H-Atomen aus 38.

Das Cyclopropenon 17c zeigte mit Hydrazindihydrochlorid keine Reaktion, was auf die reduzierte Elektrophilie der CO-Gruppe hinweist. Dagegen gelang die Synthese des Hydrazino-cyclopropenyliumsystems 39 durch Umsetzung von 2c mit Hydrazinhydrat. (Gl.15)



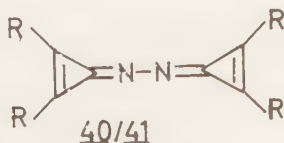
$\text{R} = \text{i.}-\text{C}_3\text{H}_7$

39 wird in Form feiner, farbloser Kristalle isoliert.

Im IR-Spektrum von 39 findet man keine Ringschwingungsbande im Bereich von $1700-1900\text{ cm}^{-1}$.

Die ^1H -NMR-Signale der i.-Propylgruppen werden bei $6,02\tau(\text{m})$ sowie $8,56/8,66\tau(1:1 \text{ Dublett; in } \text{CDCl}_3)$ registriert. Die Protonen der NH_2 -Gruppe sind aufgrund einer zu starken Signalverbreiterung nicht mehr zu sehen. Das Massenspektrum zeigt Signale bei $m/e = 206(100\%)$ und $m/e = 250(25\%)$, entsprechend dem Verlust eines Protons bzw. von NH_3 , bezogen auf 39. Versuche, zu 39 analoge phenyl- bzw. t.-butyl-substituierte Derivate durch Umsetzung von 2a bzw. 2b mit Hydrazinhydrat zu erhalten, schlugen fehl. Man fand lediglich Ringöffnungsprodukte.

Die Deprotonierung von 37 ergibt das Azin 40 in Form feiner roter Kristalle ²⁹⁾. Die Deprotonierung von 38b gelang nur im wasserfreien Medium, z.B. Methylenchlorid, mit tertiären Aminen, wie 1,8- Bis-(dimethylamino) - naphthalin.

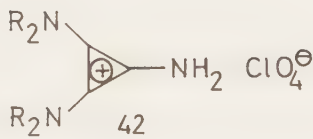


40: R=Ph; 41: R=t.-Butyl

41 war nicht kristallin zu isolieren und erwies sich als relativ unbeständig (verglichen mit 40). Seine Struktur konnte durch die Reaktion mit Perchlorsäure bewiesen werden, bei der 38b zurückgebildet wurde. Das Hydrazinocyclopropenyliumderivat 39 war weder mit organischen, noch mit anorganischen Basen deprotonierbar. Mit Natriumbicarbonat und 1,8-Bis -(dimethylamino) - naphthalin fand keine Reaktion statt, mit Natriumhydrid reagierte 39 nur sehr langsam unter Bildung undefinierter Zersetzungsprodukte.

Die Darstellung von Cyclopropenyliumsystemen mit einer primären Aminogruppe als Substituent gelang bisher nur in einem Fall. 1973

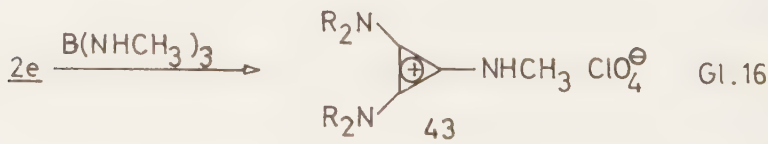
wurde von Yoshida das 1,2-Bis-(di-i.-propylamino) -3-amino-cyclopropenyliumperchlorat 42 durch Umsetzung von 2e mit Ammoniak erhalten³⁰⁾.



R= i.-C₃H₇

Entsprechende Derivate mit R=Ph; t.-Butyl wurden noch nicht beschrieben. Alle während dieser Arbeit unternommenen Syntheseversuche zur Darstellung dieser Spezies scheiterten. Die von Yoshida angewandte Methode ist auf phenyl- und alkylsubstituierte Cyclopropenone und Dichloreyclopropene nicht übertragbar, weil Ringöffnung eintritt.

Mit Tris-monomethylamino-boran konnte aus 2e das Derivat 43 erhalten werden. (Gl. 16)

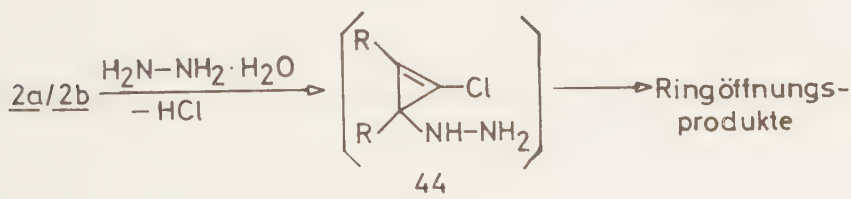


R= i.-C₃H₇

43 bildet farblose stabile Kristalle; im IR-Spektrum ist keine Ringschwingung sichtbar. Im ¹H-NMR-Spektrum (in CDCl₃) werden die i.-Propylgruppen durch ein Multiplett bei 6.17 τ, sowie ein 1:1-Dublett bei 8,60/8,73 τ angezeigt; die Methylgruppe wird als 1:1-Dublett bei 6,70/6,80 τ registriert, das NH-Proton ist

aufgrund einer Signalverbreiterung nicht sichtbar. Im Massenspektrum erscheint das unfragmentierte Kation bei $m/e=266(95\%)$; $m/e=265(100\%)$. Von besonderer Bedeutung im eingangs erläuterten Kontext ist die Synthese von 39. An sich ist jedoch nicht einzusehen, warum nicht auch die Synthese von phenyl- und t.-butylsubstituierten Analoga zu 39 möglich sein sollte. Die bei der Umsetzung von 2a und 2b mit Hydrazinhydrat beobachteten Ringöffnungsreaktionen sind evtl. darauf zurückzuführen, daß die Base in diesen Systemen in α -Stellung zum chloresubstituierten C-Atom angreift. (Gl. 17)

Gl.17



44a: R=Ph; 44b: R=t.-Butyl

Das Primärprodukt 44 reagiert (evtl. mit weiterer Base) nach dem Muster der Cyclopropenolringöffnung³¹⁾ zu diversen Produkten. Es ist nicht auszuschließen, daß bei der Umsetzung von Chloro-cyclopropenylumsalzen mit Hydrazinhydrat die Isolierung zu 39 analoger Verbindungen möglich ist; allerdings dürfen keine Hexachloroantimonate eingesetzt werden, da dieses Anion mit der Base reagiert.

II

S_E-Reaktionen am Cyclopropenyliumsystem

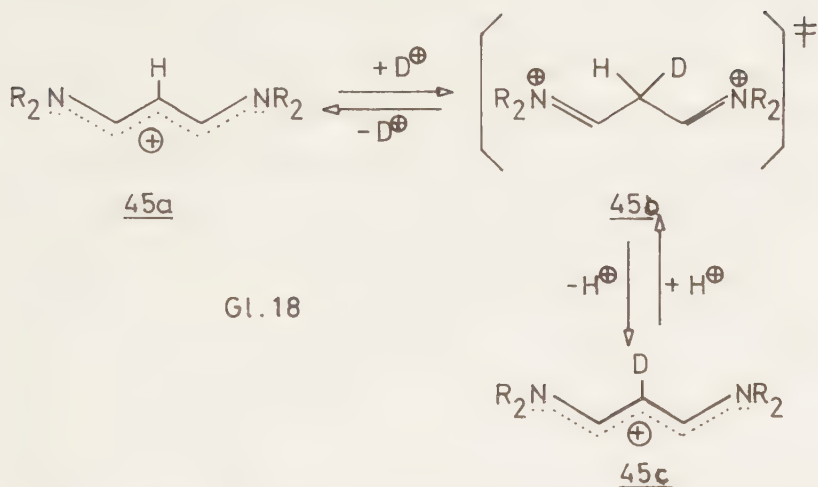
Die Betrachtung des Cyclopropenylium-ions als Elektronenmangelverbindung war die Grundlage der bisher beschriebenen Umsetzungen. Hierbei zeigten die bis-dialkylamino-substituierten Cyclopropenyliumderivate ein deutlich anderes Verhalten, als die phenyl- oder t.-butylsubstituierten. Diese Sonderstellung der Aminocyclopropenylium-ionen hängt eng mit den Donoreigenschaften der +M-Substituenten zusammen. HMO-Berechnungen von Gerson et al.³²⁾ ergaben, daß die Einführung von zwei Aminosubstituenten eine starke Anhebung der HOMO-Orbitalenergie - weit über die Basisorbitale hinaus - bewirkt³³⁾. Dadurch werden Bis-dialkylamino-cyclopropenyliumsysteme, obwohl formal als Carbeniumionen anzusehen, in ihrem Verhalten u.U. Elektronenüberschußverbindungen ähnlich; in diesem Fall sollte das Cyclopropenyliumsystem mit Elektrophilen reagieren, d.h. sich wie ein Nucleophil verhalten.

II.1

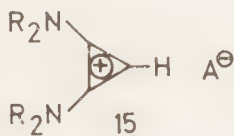
Elektrophile aromatische Substitution am Cyclopropenylium-ion

Untersuchungen über die Ladungsverteilung in endständig donorsubstituierten Allylkationen wie 45a und 45c zeigten, daß am C₂-Atom eine negative Partialladung existiert³⁴⁾. Dementsprechend erscheint im ¹H-NMR-Spektrum solcher Systeme ein am C₂ stehendes Methinproton bei relativ hohem Feld. Die Donorsubstituenten stabilisieren den ÜZ 45b so gut, daß bereits im schwach sauren Medium

ein H/D-Austausch stattfindet³⁵⁾. (Gl. 18)



Knüpft man in 45a/c zwischen den C-Atomen 1 und 3 eine σ -Bindung, so hat man das Cyclopropenyliumsystem 15 vor sich.

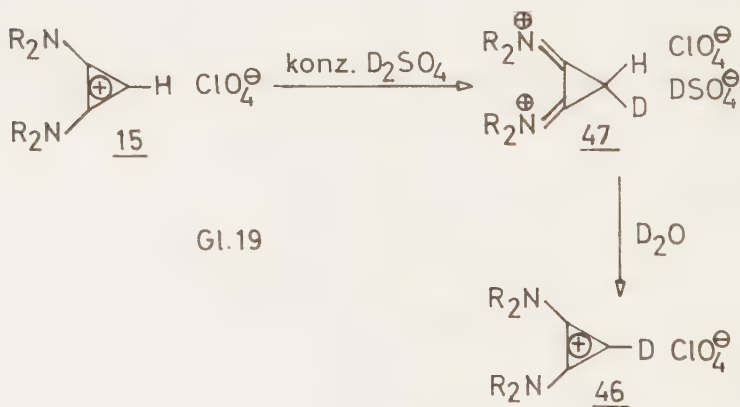


$R = i\text{-C}_3\text{H}_7$; $A^- = \text{ClO}_4^-$

Das, verglichen mit 45a/c, höherliegende Akzeptororbital in 15, bewirkt über die Verminderung des Chargetransfers von den Donorsubstituenten in das Ringsystem die Abschwächung der negativen Partialladung am nicht donorsubstituierten C-Atom. Die Folge davon ist eine Tieffeldverschiebung des Ringprotonensignals im ^1H -NMR (45a: $4,9\tau$; 15: $2,66\tau$). Man kann deshalb erwarten, daß ein Cyclopropenyliumsystem nicht mehr so leicht elektrophil angegriffen werden kann, wie ein Allylkation. Allerdings ist zu berücksichti-

gen, daß die beobachtete Tieffeldverschiebung des Ringproton - signals durch den Ringstromeffekt im Cyclopropenylmion-ion sowie durch die andere Bindungshybridisierung (45a/c: sp^2 ; 15: sp) verstärkt wird. Insgesamt bietet 15 relativ günstige Voraussetzungen für einen H/D-Austausch analog Gl. 17.

Die Behandlung von 15 mit D_2O ; CF_3CO_2D und 50%-iger D_2SO_4 führte zu keiner Reaktion. Löste man jedoch 15 in konz. D_2SO_4 und tropfte die entstandene klare farblose Lösung nach wenigen Minuten in D_2O , so konnte man das Reaktionsprodukt 46 in Form farbloser Nadeln isolieren. (Gl. 19)

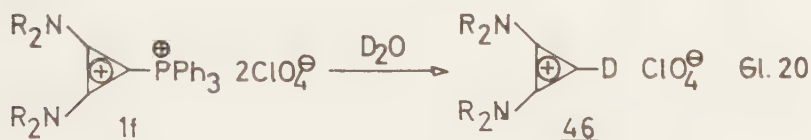


$R = i-C_3H_7$

Im ÜZ 47 übernehmen -analog zu 45b- die beiden N-Atome die positiven Ladungen unter Bildung exocyclischer C=N-Doppelbindungen.

Im IR-Spektrum von 46 fehlt die bei 15 vorhandene CH-Valenzschwingungsbande bei 3100 cm^{-1} ; bei 2800 cm^{-1} registriert man die entsprechende CD-Valenzschwingungsbande. Im übrigen Bereich sind beide Spektren identisch.

Im Massenspektrum findet man ein Signal bei $m/e=238(100\%)$, das 46 zugeordnet werden muß. Daneben taucht bei $m/e=237(60\%)$ auch ein Signal für 15 auf, das auf einen H/D-Austausch im Massenspektrometer zurückzuführen ist, wie folgendes Experiment zeigt: Setzte man die Triphenylphosphonio-cyclopropenylumverbindung 1f mit D_2O um, so erhielt man vollständig deuteriertes 46. (Gl. 20)



$R = i-C_3H_7$

(Siehe dazu auch S.15)

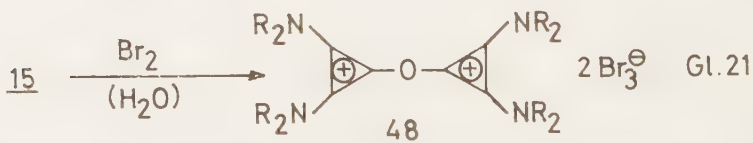
Auf diese Weise erhaltenes 46 zeigt im Massenspektrum ebenfalls einen Peak bei $m/e=237$; dieses Signal wird auch nicht durch Abstraktion eines Protons aus den Alkylgruppen verursacht, da im Massenspektrum von 15 kein Signal bei $m/e=236$ vorhanden ist. Damit ist gezeigt, daß das Signal bei $m/e=237$ auf einen D/H-Austausch im Massenspektrometer zurückzuführen ist. Im 1H -NMR-Spektrum von 46 fehlt das dem Ringproton zugeordnete Singulett bei $2,66\tau$.

Diese Daten sind ein eindeutiger Strukturbeweis für 46.

Die Deuterierung von 15 erfordert erheblich drastischere Bedingungen als die des Allylkations 45a. Dieser Befund steht im Einklang mit den oben angeführten Überlegungen, die einen verminderten Charge-Transfer von den Substituenten in die C_3 -Einheit erwarten ließen. Für die Entstehung von 46 aus 15 kommt nur der Mechanismus der elektrophilen aromatischen Substitution infrage. Dieser

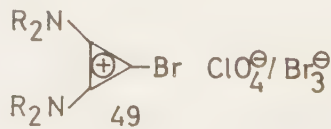
Reaktionstyp ist im Cyclopropenylrium-System bisher ohne Präzedenzfall. Damit gelang die Übertragung eines in der Benzolchemie lange bekannten Reaktionsprinzips auf die homologe Reihe der Cyclopropenylriumssysteme. Da diese Reaktion aber nur mit einer begrenzten Anzahl (+M-substituierter) Cyclopropenyl-Kationen ablaufen kann, darf man eine, mit der Bedeutung dieses Reaktionstyps in der Benzolreihe vergleichbare, Anwendungsbreite für die Cyclopropenylriumreihe nicht erwarten. Hinzu kommt noch, daß die für diese Reaktion notwendigen Reaktionsbedingungen so drastisch sind, daß auch von daher Anwendungsbeschränkungen bestehen.

Eine Nitrosierung bzw. Bromierung von 15 gelang bisher nicht. Bei der Umsetzung von 15 mit Brom entsteht der Ether 48. (Gl. 21)



R = i.-C₃H₇

Das IR-Spektrum von 48 stimmt vollkommen (abgesehen von anionbedingten Abweichungen) mit dem Spektrum des in Abschnitt I.2.1 beschriebenen Derivates 21 überein. Der Ether entsteht vermutlich durch Hydrolyse des Bromkations 49.



R = i.-C₃H₇

II.2

Metallo-cyclopropenyliumsysteme

Die im letzten Abschnitt beschriebenen Untersuchungen hatten ergeben, daß bis-dialkylaminosubstituierte Cyclopropenylium-ionen elektrophil angegriffen werden; da die Bildung des ÜZ 47 eine Aufhebung der π -Elektronendelokalisierung erfordert, sind hierzu drastische Reaktionsbedingungen nötig.

Könnte ein Cyclopropenyliumsystem unter Erhaltung der π -Konjugation mit Elektrophilen umgesetzt werden, so würde eine derartige Reaktion sicherlich unter wesentlich mildereren Bedingungen ablaufen. Voraussetzung für einen solchen elektrophilen Angriff am σ -System des Ringes³⁶⁾ ist die Einführung eines leicht austretenden Ringsubstituenten. Insbesondere Metallatome oder metallorganische Reste kommen hier in Betracht.

Die Metallo-cyclopropenyliumsysteme bilden, je nach Zugehörigkeit des Substituenten zu den Haupt- oder Nebengruppenelementen, zwei chemisch sehr unterschiedliche Verbindungsreihen. Jeweils einer oder mehrere Vertreter jeder dieser beiden Reihen wurden, teilweise erstmalig, synthetisiert und ihr Verhalten gegenüber Elektrophilen untersucht, wobei - soweit möglich - auch phenyl- und t.-butylsubstituierte Cyclopropenylium-derivate einbezogen wurden.

II.2.1

Palladio-cyclopropenyliumverbindungen

II.2.1.1

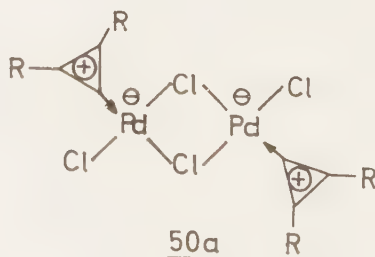
Darstellung

1970 gelang K.Öfele die Synthese des Cyclopropenyliiden-Pd-Komplexes 50a durch Umsetzung von Dichlor-diphenylcyclopropen 2a mit Palladium-mohr³⁷⁾. (Gl. 22)



R= Ph

Aufgrund IR-spektroskopischer Daten wurde die Struktur von 50a bestimmt³⁷⁾:



R= Ph

In diesem Carbenkomplex ist das Ringsystem semipolar an Palladium

gebunden, deshalb gehört 50a formal zu den Metallo-cyclopropenyl-lumverbindungen. Hier liegt ein Neutalmolekül vor, weil das Anion (Cl^-) in das Ligandenfeld des Metallatoms einbezogen ist.

Der Bildungsmechanismus von 50a ist noch nicht geklärt, in jedem Fall aber wird 2a durch $\text{Pd}(0)$ nucleophil angegriffen. Möglicherweise erfolgt eine Insertion des Pd in eine C-Cl-Bindung, während die andere C-Cl-Bindung geöffnet und das Cl-Anion an das Pd gebunden wird (Vierzentrenübergangszustand). Nach der von Öfele entwickelten Synthesemethode wurden auch die bisher nicht beschriebenen t.-butyl und bis-(di-i.-propylamino) - substituierten Komplexe 50b und 50c dargestellt. Tabelle 7 faßt die charakteristischen Daten der Komplexe 50 zusammen.

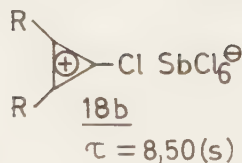
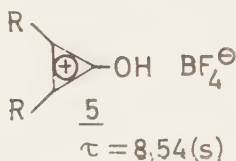
Tabelle 7

Charakteristische Daten der Komplexe 50:

Aussehen	Fp. °C	IR-Spektrum (KBr) cm^{-1}	^1H -NMR-Spektrum (τ)
<u>50a</u> orangegelbe sehr feine Kristalle	215(Z.)	1860	1,5/2,2(m;2:3) in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$
<u>50b</u> wie <u>50a</u>	225(Z.)	1920	8,53(s) in CDCl_3
<u>50c</u> wie <u>50a/b</u>	185(Z.)	1855	6,0 (m;4H) 8,39/8,49(Dublett 1:1; 24H) in Aceton- d_6

Alle Komplexe 50 sind luft- und wasserbeständig. Im Massenspektrum wird 50b unzersetzt bei $m/e=655$ registriert. 50c zerfällt bei der Aufnahme eines Massenspektrums. Die Lage des Singulett im ^1H -NMR-Spektrum von 50b weist auf das Vorliegen positiv geladener Dreiringe hin, wie ein Vergleich mit den Cyclopropenylumderivaten

5 und 18b zeigt:



R= t.-Butyl

Wenn man das ^1H -NMR-Spektrum von 50c in Deuteroacetonitril aufnimmt, verschiebt sich das Dublett um $0,09\tau$ nach höherem Feld. Die Ursache dieses Lösungsmittelleffektes ist nicht bekannt.

Die ^1H -NMR-Daten legen auch hier die Annahme positiv geladener Ringsysteme nahe. Eine nennenswerte Rückbindung vom Palladium auf das Cyclopropenyl cationensystem besteht in den Komplexen 50 offenbar nicht. Bemerkenswert ist die relativ stark zu höheren Frequenzen verschobene Ringschwingung im IR-Spektrum von 50b (5 und 18b zeigen entsprechende Banden bei 1870 cm^{-1}); die Ringschwingung im IR-Spektrum von 50c ist hingegen auffallend zu tieferen Frequenzen verschoben.

Weder das Chloro-cyclopropenyl cation-perchlorat 2e, noch Tetrachlor-cyclopropen reagierte mit Pd-mohr.

II.2.1.2

Reaktionen mit Elektrophilen

Die wie oben dargestellten Komplexe 50 wurden mit einigen Elektrophilen - so z.B. mit Antimonpentachlorid, Ag(I) -ionen und Schwefelsäure - mit dem Ziel umgesetzt, die Spaltbarkeit der Dreiring-Metallbindung im Sinne einer S_E -Reaktion zu untersuchen. Das

phenylsubstituierte System 50a reagierte weder mit Antimonpentachlorid, noch mit Silbertriflat. Der Komplex 50b ergab mit Silbertriflat ein labiles Produkt unter gleichzeitiger Abscheidung von Silberchlorid. Eine Identifizierung des Produktes war nicht möglich. 50c ergab mit beiden Reagentien in relativ glatter Reaktion die stabilen Derivate 51a und 51b. (Siehe Schema V)

Die IR-Spektren von 51a und 51b zeigen eine Ringschwingungsbande bei 1827 cm^{-1} . Beide Spektren sind, abgesehen von anionbedingten Banden, mit Ausnahme einer zusätzlichen Bande bei 1594 cm^{-1} im Spektrum von 51a identisch.

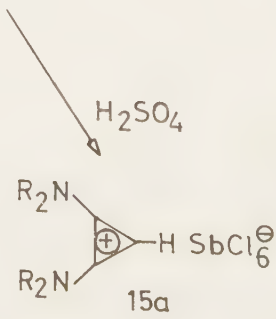
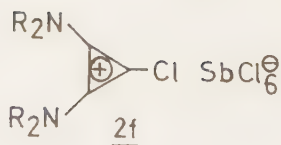
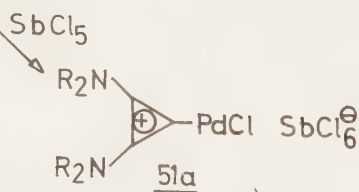
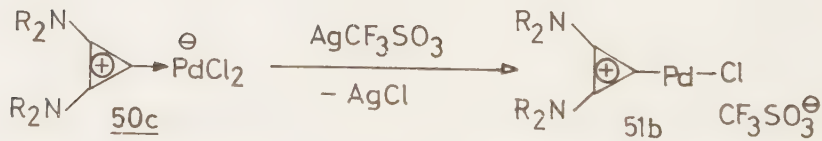
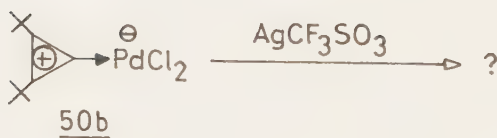
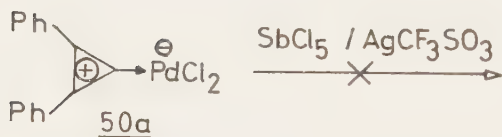
Das ^1H -NMR-Spektrum von 51a zeigt ein Multiplett bei $6,07\tau$ und ein 1:1-Dublett bei $8,48/8,58\tau$ (in CD_3CN bei ca. 45°C). Aus dem Spektrum ergibt sich demnach kein Hinweis für eine Rotationshinderung der i.-Propylaminogruppen, sondern das Spektrum von 51a ist mit dem des Neutralkomplexes identisch.

Mit Schwefelsäure wurden nur die Systeme 50c und 51a umgesetzt. Bei den phenyl- und t.-butylsubstituierten Komplexen 50a und 50b war ein elektrophiler Angriff am Ring nicht zu erwarten. Der Neutralkomplex 50c reagierte mit konz. Schwefelsäure unter Gasentwicklung und rascher Zersetzung.

51a bildete mit konz. Schwefelsäure eine Suspension, ohne sichtbare Anzeichen für eine Reaktion. Die Aufarbeitung erfolgte nach 15 Minuten, durch Eingießen der Suspension in Wasser und Ausschütteln mit Methylenchlorid. Dabei erhielt man eine klare, schwach gefärbte CH_2Cl_2 -Lösung, womit eine Reaktion zwischen 51a und konz. Schwefelsäure bewiesen war, da 51a in Methylenchlorid unlöslich ist. Aus dem getrockneten organischen Auszug ließ sich mit Ether ein kristallines Salz 15a ausfällen, dessen IR-Spektrum war mit dem des H-Kations 15 identisch. Weder 50c noch 51a zeigten mit

Schema V

Reaktionen der Komplexe 50 mit Elektrophilen

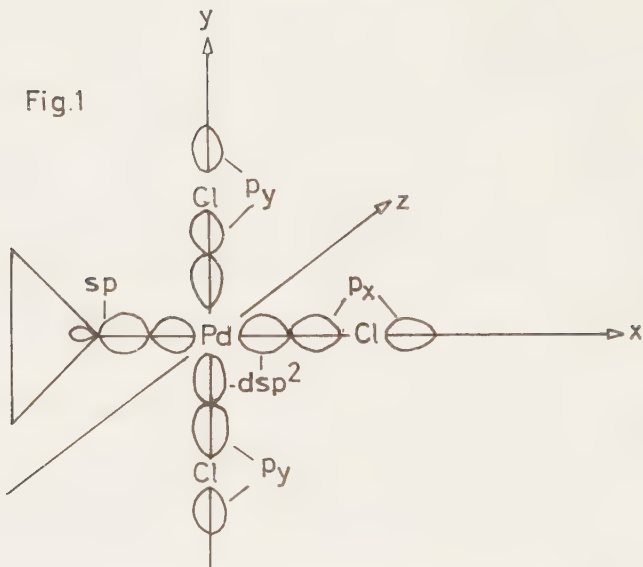


$2n\text{-H}_2\text{SO}_4$ eine Reaktion.

Das Komplexkation 51a reagierte mit Antimonpentachlorid bei RT unter Spaltung der C-Pd-Bindung und Bildung des Chloro-hexachloro-antimonates 2f.

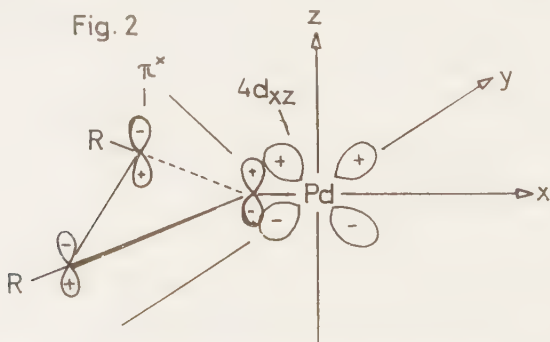
Die gefundenen Resultate legen auch hier einen Zusammenhang zwischen dem Donor-vermögen der Substituenten R und dem chemischen Verhalten der untersuchten Systeme zwingend nahe. Die Reaktivitäts-änderung in der Reihe 50a/b/c kann aber nicht ohne weiteres auf die Donoreigenschaften der verschiedenen Substituenten zurückgeführt werden, da bereits im System 50b eine sehr weitgehende Aufrichtung der formalen C-Pd-Bindung festgestellt wurde und auch in 50a analoge Bindungsverhältnisse erwartet werden dürfen. Eine eingehendere Betrachtung der Komplexe 50a, 50b, 50c, 51a und 51b führt aber zu einem plausiblen Erklärungsmodell: Zunächst werden die Bindungsverhältnisse in den neutralen Systemen dargestellt: Formal sind diese Systeme aus einer Cyclopropenylideneinheit und Palladium-II-chlorid aufgebaut. Für 50a konnte eine planare dimere Struktur gezeigt werden, in der Pd vierfach koordiniert vorliegt. Die von 50b und 50c erhaltenen Daten rechtfertigen die Annahme einer strukturellen Gleichartigkeit aller drei Komplexe. Die Derivate 51a/b sind sicher planar. Zweiwertiges Pd besitzt in der obersten besetzten Schale acht d-Valenzelektronen. Für die Bindungen zu den vier Liganden kommen also das unbesetzte $4d_{x^2-y^2}$ -Orbital, das 5s und zwei 5p-Orbitale in Betracht; aus Symmetriegründen wird das leere $5p_z$ -Orbital nicht zur Bindungsbildung herangezogen. Die vier genannten Orbitale bilden ein dsp^2 -Hybrid, das entlang der x- bzw. y-Achse eines räumlichen Koordinatensystems orientiert ist. (Fig. 1)

Fig.1



Das besetzte $4d_{xz}$ -Orbital steht senkrecht auf der durch die Liganden gebildeten Ebene und kann mit dem ebenfalls orthogonalen π^* -Orbitalen des Ringsystems in WW treten, wie Fig. 2 zeigt.

Fig. 2



(Der besseren Übersichtlichkeit halber ist nur ein Pd-Atom eingezeichnet und die drei Chlorliganden fehlen.)

Die ^1H -NMR-Daten von 50b/c lassen darauf schließen, daß die WW des d_{xz} -Orbitals mit dem π^* -Orbital nur schwach ist, da die Lage der jeweiligen NMR-Signale der für Cyclopropenylkationen typischen entspricht. Die Vorstellung, daß 50a, 50b und 50c als Metallo-

cyclopropenyliumsysteme vorliegen, ist demnach gerechtfertigt. Das Ringsystem ist jeweils Träger einer positiven, das Pd-Atom Träger einer negativen Ladung.

Durch Abstraktion eines Chlorid-anions aus dem Ligandenfeld entsteht zunächst ein Elektronendefizit im planaren Bindungssystem. Dieses Defizit kann durch Übertragung der Elektronen des besetzten d_{xz} -Orbitals in das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital ausgeglichen werden. Da im Ligandenfeld nur noch drei Liganden vorhanden sind, entsteht aus dem d_{sp^2} - ein sp^2 -Hybrid. (Fig. 3)

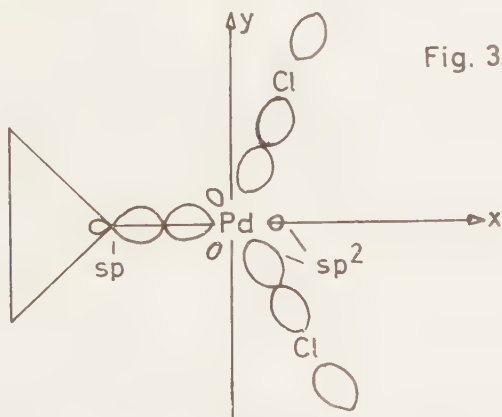


Fig. 3

Durch Mischen des nunmehr unbesetzten $4d_{xz}$ -Orbitals mit dem ebenfalls leeren $5p_z$ -Orbital entsteht ein neues Orbital, das nach energetischer Lage und Überlappungsmöglichkeit als Akzeptorgruppe gegenüber dem Cyclopropenylium-ion auftreten kann. (Fig. 4 und Fig. 5)

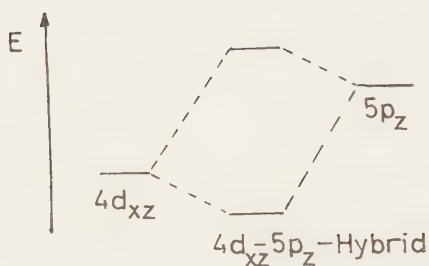


Fig. 4

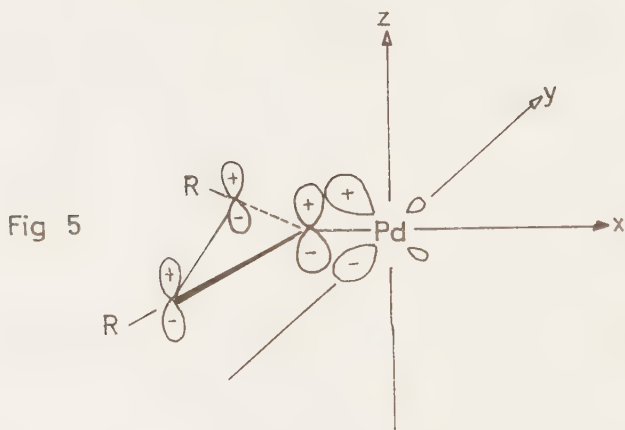
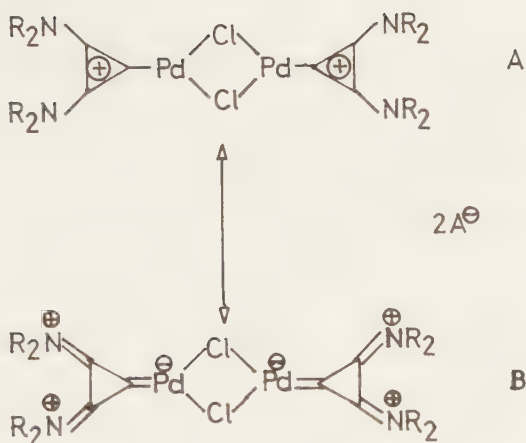


Fig 5

Zu einer WW im Sinne einer π - d - π -Rückbindung, bei der das Metallatom als Akzeptor fungiert, kann es jedoch nur kommen, wenn die Ringsubstituenten R in der Lage sind, negative Ladungsdichte über das π -System des Ringes auf das entsprechende Pd -Orbital zu übertragen. Dazu eignen sich nur $+M$ -Substituenten, wie auch die folgenden mesomeren Grenzformen "A" und "B" belegen. Diese Modellvorstellung liefert eine Erklärung der experimentellen Befunde, allerdings mit einer Einschränkung: Diese Überlegungen lassen für 51a/b eine Rotationshinderung der i -Propylaminogruppen erwarten. Diese Rotationshinderung müßte zu einer Aufspaltung des 1:1 Dubletts und zum Entstehen zweier Multipletts im 1H -NMR-Spektrum von 51a führen. Vermutlich ist diese Aufspaltung (die nicht beobachtet wurde) bei



= Alkyl

tieferen Aufnahmetemperaturen zu sehen. Die Aufnahme eines NMR-Spektrums bei Temperaturen unterhalb von +45°C scheitert an der Unlöslichkeit von 51a. Die Tatsache, daß sich 51a mit Elektrophilen (H⁺ und Cl⁺) unter Bildung von 2f und 15a umsetzt, zeigt, daß auch in 51a negative Elektronendichte an der nicht +M-substituierten Ringposition verfügbar gemacht werden kann. Unter gewissen Voraussetzungen (+M-Ringsubstituenten) ist also die Dreiring-Palladiumbindung ebenso wie die entsprechende CH-Bindung elektrophil angreifbar. Der Mechanismus dieser elektrophilen Substitution ist noch unbekannt, die scharfen Reaktionsbedingungen erlauben aber nicht, einen Angriff des Elektrophils am π-System des Ringes auszu-schließen.

Die bei der Umsetzung von 50c mit konz. Schwefelsäure beobachtete Gasentwicklung deutet darauf hin, daß zunächst ein Proton mit einem Cl-Atom unter HCl-Abspaltung reagiert, wobei ein zu 51 analoges Komplexkation mit einem Hydrogensulfat-anion entsteht. Dieses Komplexkation ist unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil und wird erneut angegriffen. Dieser Reaktionsschritt führt aber nicht zur

Bildung des H-Kations 15, da dieses in konz. Schwefelsäure einige Zeit stabil ist. Es gelang nicht, genauere Aufschlüsse über den Reaktionsverlauf zu erhalten.

Der Befund, daß 2e nicht mit Pd-mohr reagierte, läßt darauf schließen, daß das Palladium nur mit geminalen Dichlorcyclopropenen zu reagieren vermag. Da die Reaktionen alle in Benzol ausgeführt wurden, ist es gut vorstellbar, daß auch 2c in diesem Medium in geringer Konzentration kovalent vorliegt. Diese Möglichkeit scheidet für 2e aus. Die Tatsache, daß auch Tetrachlorcyclopropen nicht reagierte, läßt erkennen, daß die Synthese von Cyclopropenyl-Pd-Komplexen von zwei limitierenden Faktoren bestimmt ist: Einerseits sind am Cyclopropenring Substituenten R notwendig, die nicht - wie Chlor - elektronenziehend wirken, andererseits darf der Donoreffekt von R auch nicht so groß sein, daß die reagierende Chlorverbindung vollständig ionisiert vorliegt.

Zahlreiche Versuche wurden angestellt, durch thermische oder photochemische Spaltung der Komplexe 50 in Gegenwart von Fumarsäuredimethylester als Carbenabfänger eine Cyclopropenyliden-Zwischenstufe nachzuweisen. (siehe auch die Arbeiten von Jones²⁹). Jedoch gelang weder bei der Thermolyse, noch bei der Photolyse ($\lambda=220$ nm) der Nachweis eines Spirocyclopentens oder Methylencyclopropens.

II.2.2

1-Lithio-2,3-bis(di-i.-propylamino)- cyclopropenylium-perchlorat

II.2.2.1

Darstellung

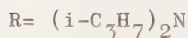
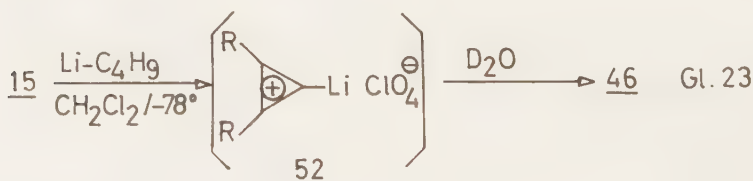
Es hatte sich gezeigt, daß Palladiocyclopropenylium-derivate, wenn überhaupt, nur unter drastischen Bedingungen mit Elektrophilen reagieren, und der Angriff des Elektrophils vermutlich am π -System erfolgt. Die zweite Gruppe von Metallocyclopropenyliumverbindungen umfaßt Derivate, bei denen ein Alkali- oder Erdalkalimetallatom an den Ring gebunden ist. Bei der Synthese derartiger Cyclopropenyliumverbindungen macht man sich die Acidität des Ringprotons im Kation 15 zunutze. Es ist bekannt, daß die vinylischen Protonen von Cyclopropenen aufgrund des hohen s-Charakters der CH-Bindung (42-44%³⁸⁾) beträchtliche Acidität besitzen; der Ersatz dieser Protonen durch Lithium gelingt mit Lithiumalkylen ohne Schwierigkeiten³⁹⁾.

Nachdem die CH-Bindung in 15 acetylenischen Charakter besitzt^{13,14)}, dürfte das Ringproton in 15 noch acider und daher ebenfalls durch Lithium zu ersetzen sein⁴⁰⁾. Allerdings ist diese Synthesemethode bei phenyl- und t.-butyl-substituierten Systemen nicht praktikabel, wie unten ausgeführt werden wird.

Die Umsetzung von 15 mit n-Butyl-lithium wurde schon von Yoshida untersucht, der 1974 anläßlich einer Konferenz über nichtbenzoide Aromaten darüber berichtete¹⁹⁾. Yoshida gab an, bei dieser Reaktion Beweise für die Bildung des Carbens 12

gefunden zu haben. Bislang wurden jedoch weder Ausbeuten und charakteristische Daten, noch unabhängige Beweise für die Existenz von monomerem 12 von Yoshida mitgeteilt; auch liegt noch keine diesbezügliche Veröffentlichung vor. Eine nähere Untersuchung dieser Reaktion im Rahmen der vorliegenden Arbeit führte zu anderen Ergebnissen.

Um homogen arbeiten zu können, wurde Methylenchlorid (anstelle von Ether) als Lösungsmittel verwendet, unter der Annahme, daß bei tiefen Temperaturen nur das acidere 15, nicht jedoch das Lösungsmittel von der Base angegriffen werden würde. Das Experiment bestätigte diese Vermutung. Tropfte man bei -78°C zu einer Lösung von 15 ein Moläquivalent n-Butyl-lithium, so erhielt man eine gelbe Lösung. Arbeitete man anschließend mit D_2O auf, so isolierte man fast quantitativ das deuterierte System 46. (Gl. 23)



Aufgrund der in Abschnitt II.1 für die elektrophile aromatische Substitution beschriebenen Ergebnisse scheidet eine Deuterierung von 15 durch D_2O aus. 46 kann nur über das Carben 12 oder das "Carbenoid" 52 entstehen. Das Vorliegen einer klaren gelben Lösung nach Zugabe des Bu-Li zu 15 (bei -78°C) beweist, daß kein freies Carben 12 gebildet wird. Das hierbei entstehende Lithiumperchlorat müßte als Niederschlag ausfallen, da Lithiumperchlorat

in Methylenchlorid völlig unlöslich ist. Das Ausbleiben eines Niederschlags deutet auf das Vorliegen einer Spezies hin, welche Li^+ organisch gebunden enthält. In erster Linie bietet sich das "Carbenoid" 52 oder ein höheres Assoziat als Reaktionsprodukt an.

52 ist thermisch labil. Ab -40°C beginnt die Abscheidung von Lithiumperchlorat und gleichzeitig färbt sich die Lösung rotbraun. Die hierbei ablaufenden Prozesse sind noch ungeklärt. Denkbar ist die Bildung von 12 und dessen Weiterreaktion zu diversen Folgeprodukten, oder eine Reaktion von 52 mit Methylenchlorid.

Das für die Synthese von 52 nach obiger Methode erforderliche 15 muß erst aus dem Chloro-cyclopropenylum-perchlorat 2e dargestellt werden. Es wurde versucht, durch Umsetzung von 2e mit n-Butyl-lithium ohne vorherige Synthese von 15 zum Carbenoid 52 zu gelangen. Man erhielt dabei ebenfalls eine klare gelbe Lösung. (In Methylenchlorid, bei -78°C , unter Stickstoff)

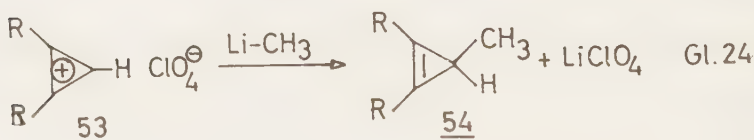
Nach Versetzen dieser Lösung mit 2n-Schwefelsäure und anschließender Aufarbeitung bei RT erhielt man in hoher Ausbeute (83%) das Kation 15. Damit war eindeutig sichergestellt, daß das Carbenoid 52 auch durch Umsetzung von 2e mit n-Butyl-lithium erzeugt werden kann.

Die sich abzeichnende Möglichkeit, das Butyllithium durch schwächere Basen, wie Methyl-magnesiumbromid, ersetzen zu können, wurde noch nicht näher untersucht, doch scheint die Erzeugung einer zu 52 analogen Grignard-Verbindung im Bereich des Möglichen zu liegen.

Über den Bildungsmechanismus von 52 besteht noch keine Klarheit. Die Reaktion dürfte mit einem Angriff des Butyl-anions

an der CH-Bindung von 2e bzw. 15 einsetzen. Ob jedoch der elektrophile Angriff des Li^+ und die Ablösung des Ringprotons synchron oder stufig erfolgen, bleibt offen.

Cyclopropenyliumsysteme ohne +M-Substituenten reagieren mit Basen wie Butyllithium völlig anders, wie das folgende, von Martens ⁴¹⁾ durchgeführte Experiment zeigt. Bei der Umsetzung von Diphenyl-cyclopropenylium-perchlorat 53 mit Methyllithium fand anstelle der Metallierung eine Alkylierungsreaktion statt. (Gl. 24)



R= Ph

Diese Umsetzung zeigt die Substituentenabhängigkeit des Reaktionsverlaufes, deren Ursachen hier dargestellt werden sollen.

Schema VI zeigt in Fig. 1 das tiefste unbesetzte Orbital des π -Elektronensystems im Cyclopropenylium-kation; in Fig. 2 das entsprechende σ^* -CH. Das CH-Orbital entspricht weitgehend dem σ^* -Orbital einer acetylenischen CH-Bindung. In Fig. 3 ist die relative Lage der π - bzw. σ -LUMO's für R=Ph; t.-Butyl einerseits und R= (Alk)₂N andererseits qualitativ aufgetragen. Besitzt das Cyclopropenyl-kation zwei Substituenten R=Ph; t.-Butyl, so wird ein Nucleophil am π -System angreifen, weil das π -LUMO tiefer als das σ -LUMO liegt. Die Einführung zweier Dialkylaminosubstituenten bewirkt eine Anhebung des π -LUMO (durch den +M-Effekt) und gleichzeitig eine Absenkung des σ -LUMO (durch den -I-Effekt).

Schema VI

Substituentenabhängigkeit der Lage von σ -LUMO und π -LUMO relativ zueinander

Fig. 1

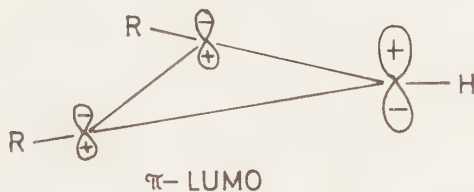


Fig. 2

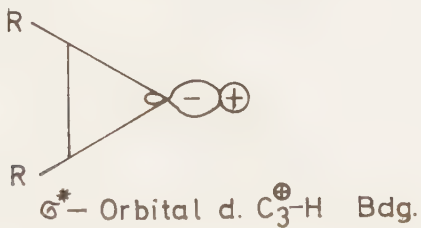
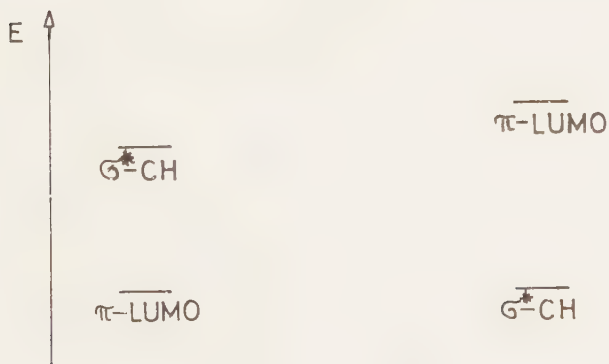


Fig. 3



Dadurch können beide Orbitale ihre Position vertauschen, so daß ein nucleophiler Angriff am σ -System stattfindet, der in diesem Fall zu Deprotonierung führt. Dies wird zusätzlich dadurch begünstigt, daß die Resonanz im π -System dabei nicht aufgehoben zu werden braucht.

II.2.2.2

Reaktionen des Carbenoids

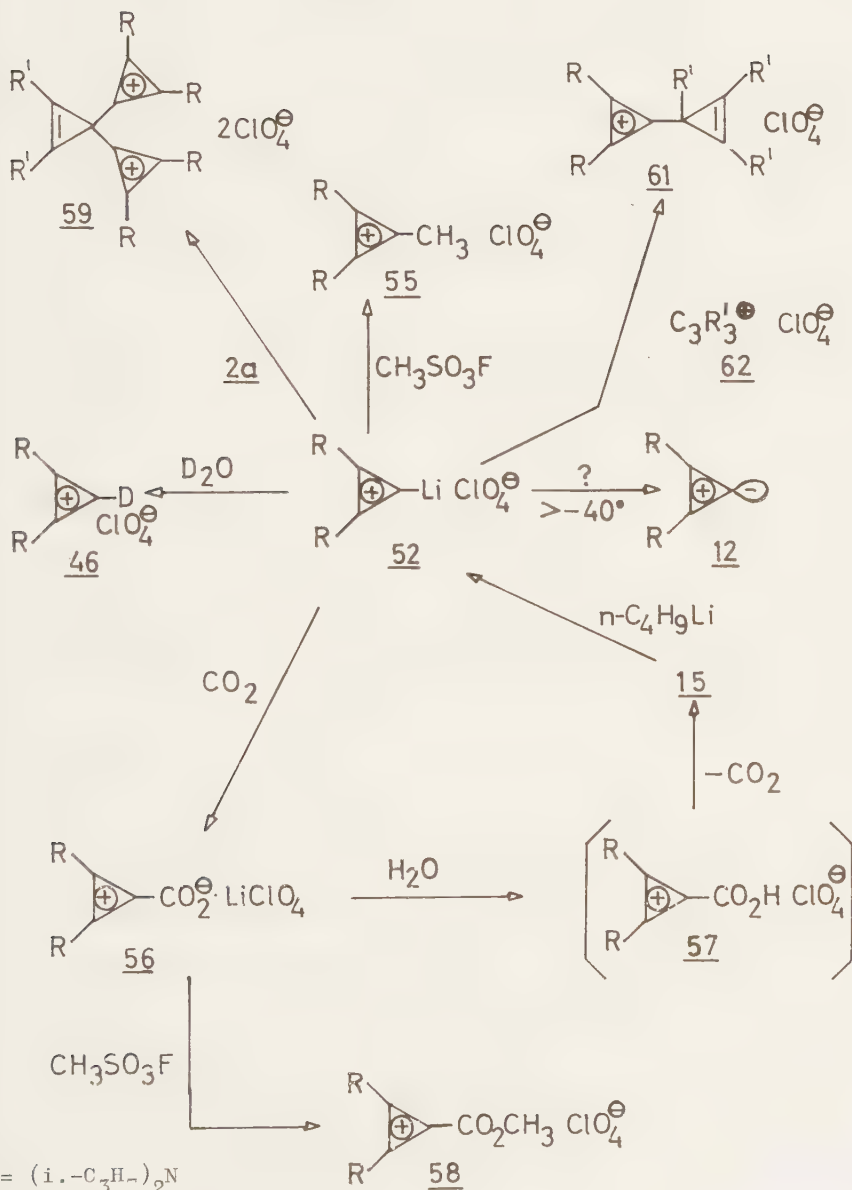
Mit dem, wahlweise aus 15 oder 2e dargestellten, Carbenoid 52 wurden diverse Umsetzungen durchgeführt, die in Schema VII zusammengefaßt sind.

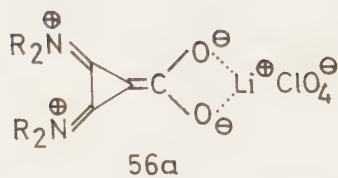
Durch Fluorsulfonsäuremethylester wurde 52 bei -78°C methyliert, wobei das bisher nicht beschriebene 1,2-Bis-(di-*i*-propylamino) -3-methyl-cyclopropenylum-perchlorat 55 entstand. Das bei der Reaktion gebildete Lithiumsalz fiel sofort aus. Diese Beobachtung ist ein sicheres Indiz für das Stattfinden einer S_{E} -Reaktion an 52 und zugleich ein weiterer Beweis, daß Lithium in 52 organisch gebunden vorliegt. 55 besitzt im IR-Spektrum eine Ringschwingung bei 1930 cm^{-1} ; das ^1H -NMR-Spektrum zeigt neben den Signalen der *i*-Propylgruppen ein Singulett bei $7,40\tau$ für die Methylprotonen. (Integrationsverhältnis: 1:10).

Fügte man zu einer frisch bereiteten Lösung von 52 in Methylenchlorid bei -78°C festes Kohlendioxid im Überschuß zu und erwärmte dann unter intensivem Rühren langsam auf Raumtemperatur, so konnte man das äußerst hydrolyseempfindliche Carboxylierungsprodukt 56 isolieren. Eine Abscheidung von Lithiumperchlorat wurde nicht beobachtet. Das Li^{+} bildet vermutlich mit der Carboxylatgruppe ein Chelat; eine solche WW würde durch die folgende Radialengrenzstruktur 56a besonders begünstigt:

Schema VII

Reaktionen des "Carbenoids" 52





R = i.-C₃H₇

Durch Wasser wurde 56 sofort unter Rückbildung von 15 decarboxyliert. Die intermediär entstehende Carbonsäure 57 ist also extrem instabil.

Behandelte man 56 mit Fluorsulfonsäuremethylester, erhielt man den weniger empfindlichen Ester 58. Tabelle 8 enthält die wichtigsten Daten der Verbindungen 56 und 58.

Tabelle 8

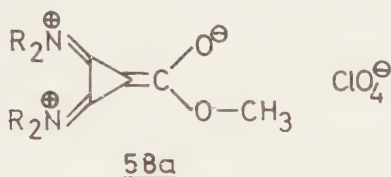
Charakteristische Daten von 56 und 58:

Substanz	Fp. °C	IR-Spektrum (KBr) cm ⁻¹	¹ H-NMR-Spektrum (CDCl ₃) τ
<u>56</u>	250 (Z.)	1930	-
<u>58</u>	174-8	1885; 1720	5,83 (m; 4H) 6,0 (s; 3H) 8,43/8,53 (d; 12H) 8,47/8,58 (")

Ein ¹H-NMR-Spektrum von 56 konnte nicht aufgenommen werden. Der hohe Schmelzpunkt ist ein deutlicher Hinweis auf eine Wechselwirkung zwischen dem Li⁺ und der Carboxylatgruppe im Sinne der erwähnten Chelatstruktur 56a.

58 zeigt im IR-Spektrum ebenfalls eine Ringschwingung (bei 1885cm⁻¹). Die Bande bei 1720cm⁻¹ wird der C=O-Doppelbindung zugeordnet. Die 1:1-Aufspaltung des Dubletts, welches den Methylprotonen der i.-Propylgruppen entspricht, weist auf eine starke Rota-

tionshinderung der (i.-C₃H₇)₂N-Gruppen bei RT hin. (Siehe dazu auch Abschnitt I.1.1) Dieser spektroskopische Befund spricht für ein hohes Gewicht der Radialengrenzstruktur 58a.



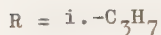
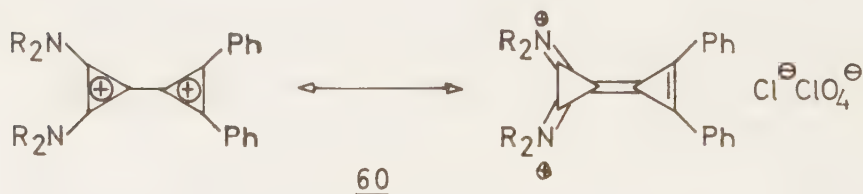
R = i.-C₃H₇

Eine solche Dublettaufspaltung würde man auch im ¹H-NMR-Spektrum von 56 erwarten; die Aufnahme eines Spektrums scheiterte an der Unlöslichkeit von 56.

Sowohl 56 wie 58 sind Verbindungen, die nach dem Muster der Donor-Akzeptor-stabilisierten Cyclopropenyliumsysteme gebaut sind. Der Akzeptorligand verfügt hier über ein freies p-Orbital, während bei den Phosphonio-cyclopropenyliumsystemen ein leeres d-Orbital am Phosphor als Akzeptor fungiert. (Abschnitt I.1.4)

Es lag nahe, auch Cyclopropen- und Cyclopropenyliumsysteme mit 52 umzusetzen. Die Reaktion von 52 mit Dichlordiphenylcyclopropen 2a ergab unter Austausch beider Chloratome in 2a das zweifache Kupplungsprodukt 59, den ersten bekannten Vertreter der Klasse der "Bis-cyclopropenylio-cyclopropenderivate". Im IR-Spektrum von 59 treten zwei Ringschwingungsbanden bei 1890 bzw. 1805cm⁻¹ auf. Die langwelligere ist vermutlich dem phenyl-, die kurzwelligere dem aminosubstituierten Ringsystem zuzuordnen. Im ¹H-NMR-Spektrum von 59 findet man ein Aromatenmultiplett um 2,33τ; bei 6,0τ bzw. 6,57τ werden die am tertiären C-Atom der

i.-Propylgruppen gebundenen Einzelprotonen in Form zweier Multipletts registriert. Bei 8,50/8,60 τ und 8,76/8,85 τ findet man zwei 1:1-Dubletts. Das Integrationsverhältnis Phenyl:Alkylprotonen entspricht 1:5. Aus diesen Daten geht das Vorhandensein von phenyl- und aminosubstituierten Ringeinheiten in 59 hervor. Durch sterische Hinderung kommt es zu einer Aufspaltung der i.-Propylsignale im NMR-Spektrum. Die Bildung von 59 erfolgt vermutlich über die Zwischenstufe 60.



Es gelang nicht, dieses System zu isolieren; auch wenn man eine Lösung von 52 zu einer gekühlten Lösung von 2a tropfte, erhielt man bei der Aufarbeitung nur 59 neben unverändertem 2a.

Bei der Reaktion von 52 mit Triphenyl-cyclopropenylium-perchlorat 62 entstand hingegen das stabile Cyclopropenyl-cyclopropenyliumsystem 61. Das IR-Spektrum von 61 zeigt eine Ringschwingungsbande bei 1890 cm^{-1} , die dem Cyclopropenylium-ion zugeordnet wird. Im ^1H -NMR-Spektrum wird ein Aromatenmultiplett um 2,57 τ registriert; die i.-Propylgruppen werden durch Signale bei 6,17 τ (m; 24H) und 8,67/8,80 τ (1:1 Dublett; 2H) angezeigt. Das Integrationsverhältnis Phenyl:Alkylprotonen entspricht 1:2,4. Im Massenspektrum registriert man den Molekülpeak als parent peak bei $m/e =$

503 (1%), neben weiteren Fragmenten bei $m/e=443$ (100%); 428 (15%) und 401 (30%). Diese Daten bestätigen die für 61 vorgeschlagene Struktur.

Die Annahme ist plausibel, daß nahezu jedes Cyclopropenylum-ion entsprechend 62 mit 52 reagieren sollte. Die Umsetzung von 52 mit Cyclopropenyl- und Cyclopropenylumsystemen stellt mit Sicherheit eine wichtige neue Synthesemethode für Cyclopropenyl-cyclopropenylumsysteme und damit für Bicyclopropenyle dar, die daraus durch Addition von Nucleophilen entstehen können. Solche Bicyclopropenylsynthesen besitzen gegenüber der reduktiven Kupplung von Cyclopropenylumsystemen⁴²⁾, bzw. der von Butadienen ausgehenden Bicyclopropenylsynthese^{42,43)} den Vorteil, umlagerungsfrei und selektiv auch unsymmetrisch substituierte Systeme zugänglich zu machen.

In der Einleitung wurde auf die formale Analogie zwischen Cyclopropenylum- und Benzolderivaten hingewiesen. Das "Carbenoid" 52 entspricht auch in seinem chemischen Verhalten weitgehend dem entsprechenden Benzolderivat, dem Phenyl-lithium. Fast alle Reaktionen von 52, mit Ausnahme der Umsetzung des Carboxylierungsproduktes 56 mit H_2O , entsprechen denen des Phenyl-lithiums. Die Bindung des Li-Atoms an den Dreiring ist allerdings eher einer acetylenischen Kohlenstoff-Metallbindung vergleichbar.

Der Anwendungsbereich dieser Synthesemethode bleibt zunächst auf dialkylaminosubstituierte Systeme beschränkt. Das Verhalten der phenylsubstituierten Verbindung 53 gegenüber Butyl-lithium wurde bereits erörtert; eine Umsetzung eines 1,2-Di-t.-butyl-3H-cyclopropenylum-ions mit dieser Base steht wegen der Nichtverfügbarkeit dieses Cyclopropenylumsystems noch aus, doch ist ein

dem Derivat 53 analoges Verhalten zu erwarten. Die Darstellung von Carbenoiden mit anderen +M-Substituenten ist ebenfalls noch nicht untersucht, erscheint aber erfolgversprechend.

III

Oxidation von Cyclopropenylsystemen

Der folgende Abschnitt behandelt die Oxidation von Cyclopropenylsystemen mit neutralen und kationischen Oxidantien. Auch die Cyclopropenone und Cyclopropenthione werden hier zu den Cyclopropenylumverbindungen gerechnet. Die formale Berechtigung hierfür ergibt sich aus der Resonanzform "B".



R=Ph; Alkyl; Dialkylamino; X=S; O;

Mit zunehmender Donorwirkung der Reste R erhält auch die Resonanzform "B" immer mehr Gewicht.

Während Ketone und Thione gewöhnlich gegenüber den meisten Oxidantien relativ inert sind, ist bei Cyclopropenonen und -thionen ein elektrophiler Angriff am negativierten X leichter möglich.

Inwieweit ein Elektronenübergang auf das Oxidationsmittel erfolgt, sollte dann von den Substituenten R abhängen.

III.1

Oxidation von Cyclopropenonen

Untersucht wurden die Reaktionen von Diphenylcyclopropenon 17a, Di-*t*,-butyl-cyclopropenon 17b und Bis-(di-*i*,-propylamino) -cyclo-

propenon 17c mit Nitrosyltetrafluoroborat und Antimonpentachlorid als Oxidantien. Die Ergebnisse der Umsetzungen sind in Schema VIII zusammengefaßt.

Die Cyclopropenone 17a/b reagierten mit Nitrosyltetrafluoroborat in flüssigem Schwefeldioxid bei -78°C zu den farblosen, sehr hydrolyseempfindlichen Salzen 63a/b. Tabelle 9 enthält charakteristische Daten der beiden Reaktionsprodukte.

Tabelle 9

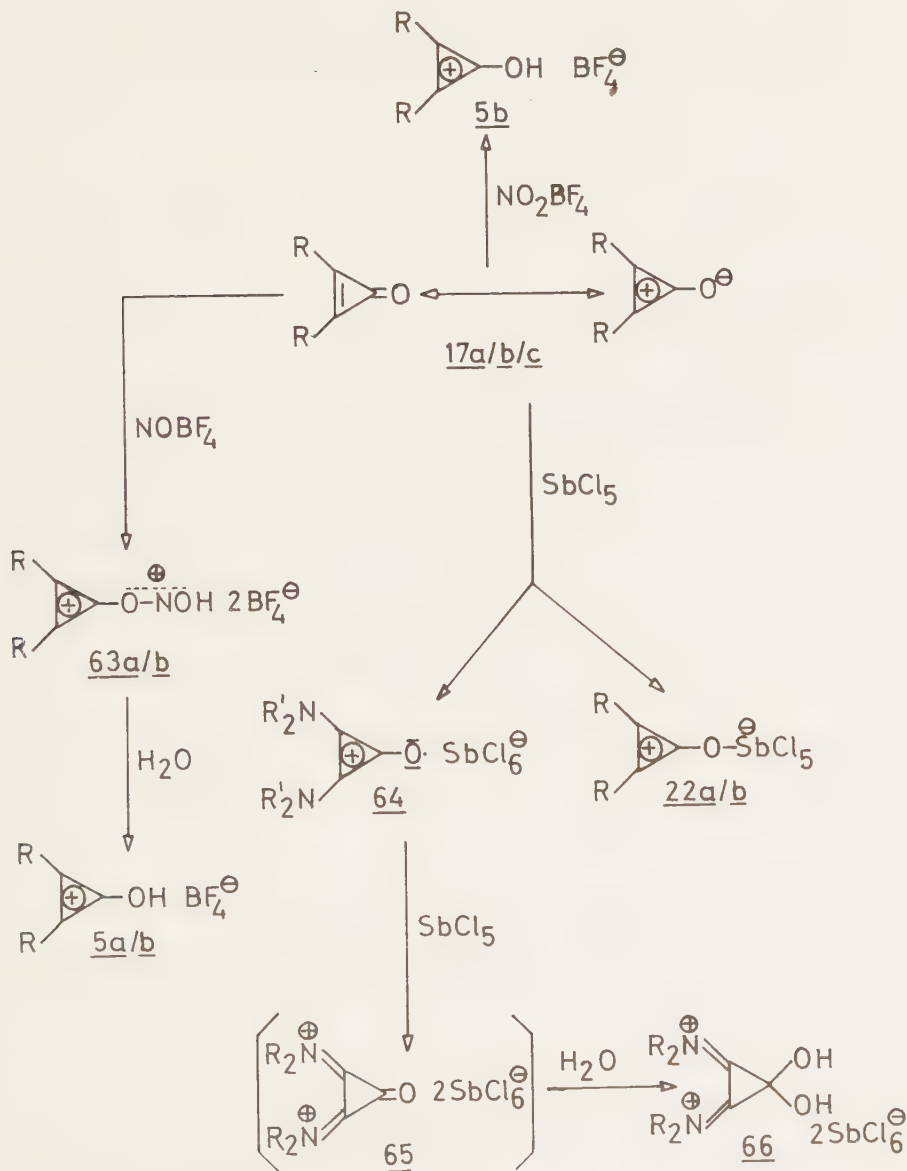
Charakteristische Daten von 63a und 63b:

Substanz	Fp. $^{\circ}\text{C}$	IR-Spektrum (KBr) cm^{-1}	^1H -NMR-Spektrum (CD_3CN) τ
<u>63a</u>	150-3 (Z.)	1905	-
<u>63b</u>	127-30 (Z.)	1876	8,58(s; 18H)

Die IR-Spektren belegen in beiden Fällen das Vorhandensein eines Cyclopropenylium-ions. Die Analysenwerte zeigen, daß beide Verbindungen als Bis-tetrafluoroborate vorliegen. (Keine Schwefeldioxid-addukte oder dgl.) Mit H_2O -Spuren reagieren beide Salze sofort unter Bildung der protonierten Cyclopropenone 5a/b. Diese Ergebnisse legen die Struktur 63 nahe, zumal ein einleuchtender Bildungsmechanismus formuliert werden kann.

Schema VIII

Oxidation von Cyclopropenonen



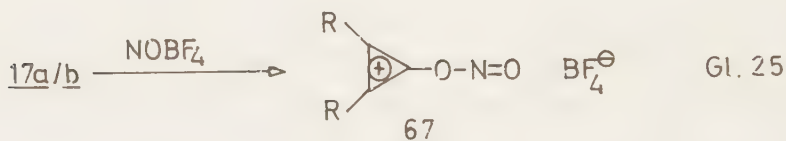
5a; 17a; 22a; 63a; R=Ph

5b; 17b; 22b; 63b; R=t.-Butyl

17c R=(i.-C₃H₇)₂N

R'=i.-C₃H₇

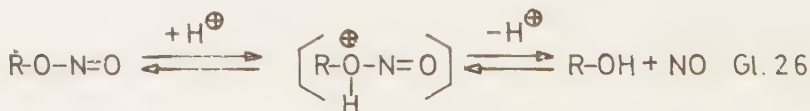
Primär erfolgt der Angriff des Nitrosylkations am Carbonylsauerstoff von 17, wobei die Salpetrigsäure-ester 67 entstehen. (Gl.25)



67a: R=Ph; 67b: R=t.-Butyl;

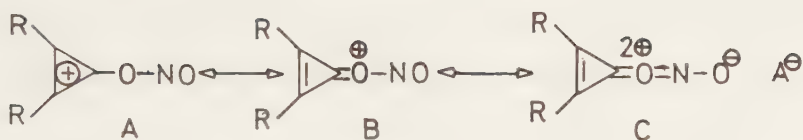
In der Reaktionsmischung liegt neben Nitrosyltetrafluoroborat immer auch Tetrafluoroborsäure vor, die sich durch Hydrolyse des sehr empfindlichen Nitrosylsalzes mit geringen, im flüssigen Schwefeldioxid enthaltenen, H₂O-Spuren gebildet hat. Durch Protonierung von 67 am endständigen Sauerstoffatom entstehen die Derivate 63. Die niedrigen Ausbeuten von 27 bzw. 35% d.Th. für 63a bzw. 63b erlauben diesen Mechanismus auch aus stöchiometrischer Sicht.

Die Protonierung von Aryl- und Alkylnitriten erfolgt in der Regel nicht am endständigen, sondern am Brückensauerstoffatom, was zur Spaltung der Ester führt⁴⁴). (Gl.26)



R=Ar; Alkyl;

In diesen Estern wirkt R nicht als Elektronenakzeptor. In 67 wird jedoch der Brückensauerstoff im Sinne folgender Mesomerie beansprucht:



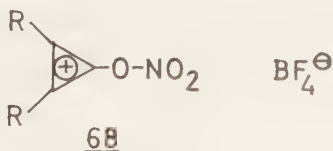
R=Ph;t.-Butyl;

Die Grenzformen "B" und "C" zeigen deutlich, daß das endständige Sauerstoffatom basischer als der Brückensauerstoff sein muß.

Eine Isolierung von 67 gelang nicht, doch ist die Annahme plausibel, daß 63a/b durch Protonierung dieser Zwischenstufen entstehen.

Das Cyclopropenon 17c reagierte mit Nitrosyltetrafluoroborat unter Freisetzung nitroser Gase zu undefinierten Zersetzungsprodukten. Offenbar läuft diese Reaktion nach einem anderen Mechanismus ab, als die beiden ersten Umsetzungen, da man ansonsten gerade im Falle von 17c die Bildung eines stabilen Reaktionsproduktes erwarten könnte. Die Bildung nitroser Gase zeigt zweifelsfrei eine Redoxreaktion an; das Schicksal des primären Oxidationsproduktes ist jedoch noch ungeklärt.

Die Umsetzung von 17b mit Nitryltetrafluoroborat führte wegen unzureichendem Feuchtigkeitsausschluß direkt zu 5b, ohne daß Hinweise auf die Bildung des Salpetersäureesters 68 gefunden wurden.



R=t.-Butyl

Falls 68 intermediär auftreten sollte, wird es entweder von, durch partielle Hydrolyse von Nitrosyltetrafluoroborat gebildeter, Tetrafluoroborsäure protoniert und dabei analog Gl.26 gespalten, oder durch H_2O hydrolysiert.

Mit Antimonpentachlorid wurden aus 17a/b die bereits in Abschnitt I.2.1 erwähnten, stabilen 1:1-Addukte 22a/b erhalten, deren wichtigste Daten in Tabelle 10 enthalten sind.

Tabelle 10

Charakteristische Daten der Derivate 22a und 22b:

Substanz	Fp. °C	IR-Spektrum (KBr) cm^{-1}	1H -NMR-Spektrum ($CDCl_3$)(τ)
<u>22a</u>	197-8(Z.)	1860	-
<u>22b</u>	170-1	1845	8,47(s;18H)

22a bildet feine, schwachgelbe Kristalle, 22b ist ein farbloser kristalliner Körper.

Während 17a/b mit Antimonpentachlorid nur Addukte bilden, entsteht aus dem +M-substituierten 17c mit Antimonpentachlorid zunächst ein rotvioletttes Radikalkation 64 gemäß folgendem Redoxprozeß. (Gl.27)



$R=i.-C_3H_7$

Hier findet ein vollständiger Elektronenübergang vom Cyclopropenon auf das Oxidans statt; die Bildung von Cyclopropenyliumradikalkationen konnte bisher nur an einem tri-amino-substituierten System beobachtet werden. (Siehe Abschnitt III.3) Das Radikalkation 64 besitzt im IR-Spektrum eine Ringschwingung bei 1897cm^{-1} (z.V. 17c besitzt eine Ringschwingungsbande bei 1915cm^{-1}), ist völlig luftstabil und schmilzt bei 166°C unter Zersetzung.

Wie die Weiterreaktion von 64 mit Antimonpentachlorid zeigt, ermöglichen die +M-Substituenten sogar die Übertragung eines zweiten Elektrons auf ein Oxidans. Setzte man nämlich 17c mit Antimonpentachlorid nicht im Molverhältnis 2:3, sondern 1:3 um, so bildete sich über die Zwischenstufe 64, die durch eine vorübergehende Rotfärbung der Reaktionslösung in Erscheinung trat, das farblose Dikation 65, dessen Hydrat 66 isoliert werden konnte.

Die Bildungstendenz und Stabilität von Ketonhydraten ist dem elektronenanziehenden Effekt der an die Carbonylgruppe gebundenen Reste proportional⁴⁵⁾; deshalb ist für das Keton 65 eine sofortige Reaktion mit H_2O zu erwarten. Die Reaktion $\text{17c} \rightarrow \text{64}$ verläuft rasch, die Weiterreaktion $\text{64} \rightarrow \text{65}$ benötigt mehrere Stunden.

Im IR-Spektrum des farblosen, stabilen Reaktionsproduktes ist weder die Dreiringschwingung, noch eine hochliegende $\text{C}=\text{O}$ -Bande vorhanden. Die für aminosubstituierte Cyclopropenyliumsysteme typische intensive Bande im Bereich zwischen 1500 und 1650cm^{-1} ist in zwei Banden bei 1612 und 1538cm^{-1} aufgespalten. Diese Daten deuten darauf hin, daß 65 mit H_2O zum Hydrat 66 weiterreagiert hat. Die völlige Unlöslichkeit von 66 verhinderte die Aufnahme eines ^1H -NMR-Spektrums.

Es gelingt also offensichtlich, aus einem Cyclopropenyliumion, an das ein negativer Rest (O^-) gebunden ist, zwei Elektronen zu abstrahieren und intermediär ein dikationisches Hetero-[3]-radialen zu erzeugen. Wie weiter unten (in Abschnitt III.3) noch gezeigt werden wird, kann man aus einem Cyclopropenyliumion, welches Aminoreste trägt, nur ein Elektron entfernen, wobei ein Radialdikation entsteht. Die prinzipiell denkbare Bildung eines Triaktions durch 2e-Oxidation von triaminosubstituierten Cyclopropenyliumsystemen wurde nicht beobachtet.

III.2

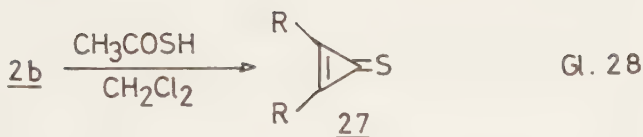
Oxidation von Cyclopropenthionen

III.2.1

Oxidation von phenyl- und t.-butylsubstituierten Cyclopropenthionen

Analog zu den eben beschriebenen Oxidationen von Cyclopropenonen wurden auch das Diphenylcyclopropenthion 69 und das Di-t.-butylcyclopropenthion 27 mit Nitrosyltetrafluoroborat bzw. Antimonpentachlorid umgesetzt. Darüberhinaus fanden - im Gegensatz zu den Cyclopropenonen - auch mit Silbertriflat und Jod Reaktionen statt.

Das Thion 69 wurde 1954 von Kitahara erstmals hergestellt ⁴⁶⁾. 27 ist in der Literatur noch nicht beschrieben worden. Es wurde analog der von Lown und Maloney ⁴⁷⁾ für 69 angegebenen Vorschrift aus 2b mit Thioessigsäure dargestellt. (Gl.28)



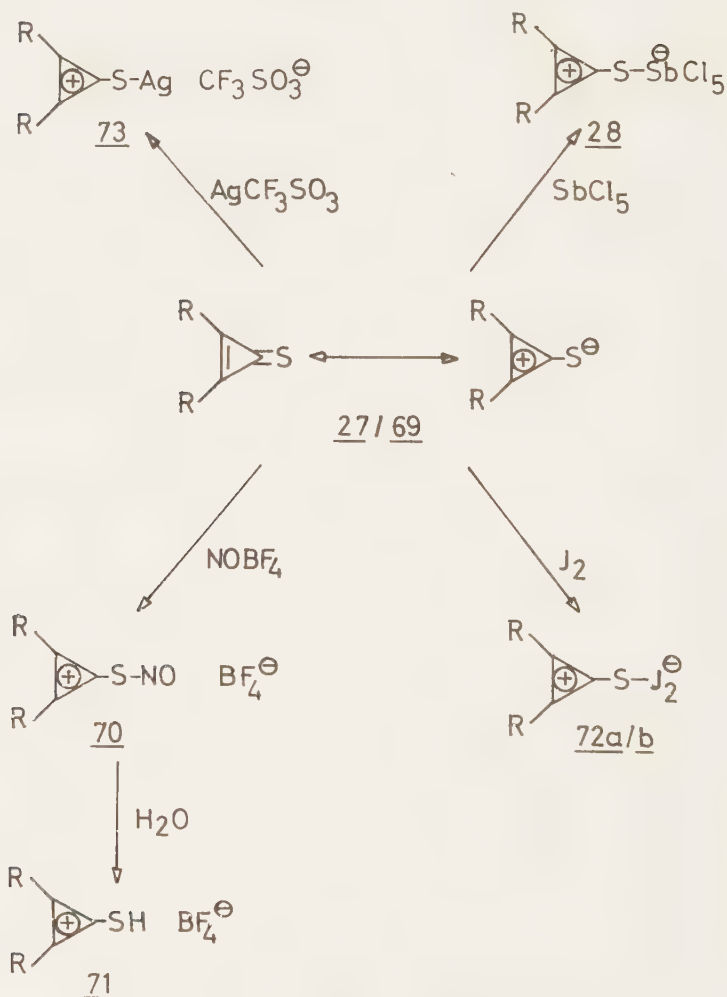
R=t.-Butyl;

27 wird dabei in Form großer, farbloser, an der Luft langsam unter Rotfärbung zerfallender Kristalle vom Fp. 69-71°C in 60%iger Ausbeute gewonnen. Das Thion besitzt im IR-Spektrum eine Ringschwingung bei 1800cm⁻¹; im ¹H-NMR-Spektrum registriert man ein Singulett bei 8,58τ (CDCl₃). Das Cyclopropenon 17b zeigt ein Singulett bei 8,70τ.

Die mit 69 und 27 durchgeführten Umsetzungen sind in Schema IX zusammengefaßt. Die Umsetzung von 69 mit Nitrosyltetrafluoroborat ergab Zersetzungsprodukte. Die Umsetzung von 27 mit demselben Reagens führte hingegen zum Nitrosoderivat 70. Dieses Produkt erwies sich als höchst hydrolyseempfindlich; Lösungen von 70 zerfielen bei RT innerhalb weniger Sekunden unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von Zersetzungsprodukten. Die Aufnahme eines IR-Spektrums gelang unter diesen Umständen nicht. Im ¹H-NMR-Spektrum - aufgenommen in flüssigem Schwefeldioxid (TMS als interner Standard) bei -60°C - registriert man bei 8,41τ ein Singulett. Die Tieffeldverschiebung ist nicht auf das Lösungsmittel zurückzuführen, wie anhand eines kleinen Signals bei 8,45τ zu erkennen ist. Dieses Signal stammt von einer geringen Menge 71, das aus 70 mit H₂O-Spuren gebildet wurde. 71 weist auch in CDCl₃ ein Singulett bei 8,54τ auf. Der Shift des ¹H-NMR-

Schema IX

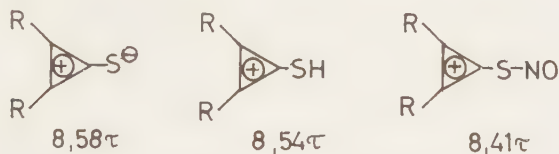
Oxidation des Diphenylcyclopropenthions 69 und des Di-t.-butylcyclopropenthions 27



27; 28; 70; 71; 72b; 73: R=t.-Butyl

69; 72a: R=Ph

Signals der t.-Butylprotonen nach tiefem Feld ist dem Doppelbindungscharakter der Kohlenstoff-Schwefelbindung umgekehrt proportional, wie folgende Reihe zeigt:



R=t.-Butyl

Die Lage des t.-Butyl-Signals im Spektrum von 70 läßt darauf schließen, daß von den beiden mesomeren Grenzformen "A" und "B"



R=t.-Butyl

der Form "B" nur noch sehr geringe Bedeutung zukommt, die positive Ladung somit weitgehend im Dreiring delokalisiert ist.

Es ist anzunehmen, daß auch bei der Reaktion von 27 mit Nitrosyltetrafluoroborat freie Tetrafluoroborsäure in der Reaktionsmischung vorhanden ist. Vermutlich ist aber der Sauerstoff nicht mehr basisch genug, um protoniert zu werden. Diese geringere Basizität des Sauerstoffs, verglichen mit dem endständigen Sauerstoff der -ONO-Gruppe in 67a/b hat folgende Gründe: Aus der Lage des Alkylsingulets in den ^1H -NMR-Spektren von 17b und 27 (8,70τ bzw. 8,58τ) ergibt sich eine stärkere Aufrichtung der CS-Bindung gegen-

über der CO-Bindung; aus der Lage des Alkylsingulets im Spektrum von 70 (der tiefsten aller bekannten Derivate von 27) ist klar ersichtlich, daß der Schwefel kaum noch als Donor fungiert. (z.V. 63b besitzt ein Singulett bei 8,58 τ) Ein elektrophiler Angriff, z.B. eines Protons, wird somit bevorzugt am Schwefel stattfinden, wobei 71 entsteht. Diese Überlegung steht im Einklang mit der extremen Wasserempfindlichkeit von 70 sowie der mäßigen Ausbeute. (48% d.Th.)

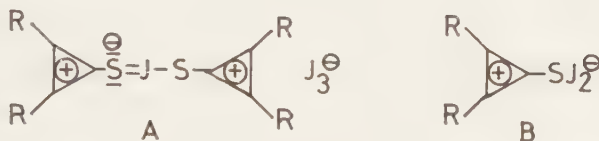
Mit SbCl₅ bildete 27 in hoher Ausbeute ein Addukt 28 analog den Cyclopropenonen 17a und 17b. 28 bildet farblose Kristalle, die bei 123°C unersetzt schmelzen. Im IR-Spektrum findet man eine Ringschwingungsbande bei 1865cm⁻¹.

Die schon erwähnte starke Aufrichtung der C=S-Bindung in den Cyclopropenthionen ermöglicht auch Umsetzungen mit Jod und Silber-(I)-salzen. Cyclopropenone reagieren mit diesen relativ schwachen Oxidationsmitteln nicht mehr. 27 und 69 ergaben bei der Umsetzung mit Jod anstelle der erwarteten Disulfide⁴⁸⁾ in sehr guten Ausbeuten (100 und 93% d.Th.) 72a und 72b in Form feiner roter Kristalle. Die folgende Tabelle 11 zeigt die wichtigsten Eigenschaften von 72a/b

Tabelle 11
Charakteristische Daten von 72a und 72b

	Fp. °C	IR-Spektrum (KBr) cm ⁻¹	¹ H-NMR-Spektrum (CD ₃ CN)()	UV-Spektrum (CHCl ₃) ()
<u>72a</u>	163-5 Z.	-	-	507(13700) 325(20700) 291(23500) 280(23500) 266(23500)
<u>72b</u>	170-1 Z.	-	8,50 (s;18H)	400(2800) 301(21900)

Die Elementaranalyse ergibt, daß Thion und Jod jeweils im Mol-verhältnis 1:1 vorliegen. Zwei Strukturen entsprechen diesem Befund:



R=Ph; t.-Butyl;

Struktur "A" ist aufgrund der UV-Spektren, in denen die für das J_3^- -Ion charakteristischen Absorptionsmaxima bei 290 und 355 nm⁴⁹⁾ fehlen, auszuschließen, so daß 72 die Struktur "B" zukommt. Bemerkenswert ist das Fehlen von Ringschwingungsbanden in den IR-Spektren beider Derivate. Eine Erklärung für diesen Umstand fehlt. Die Spektren von 72a/b sind im übrigen sehr bandenarm und gleichen sich im Erscheinungsbild auffallend, wenn auch keine Identität bezüglich der Bandenlage existiert. Die Bandenarmut der Spektren spricht für eine hohe Symmetrie der Moleküle 72 und somit für das Vorhandensein intakter Ringsysteme. Im Falle von 72a gibt es dafür keinen direkten spektroskopischen Nachweis, bei 72b ist die Existenz des Ringes durch das - von den t.-Butylgruppen her-rührende - Singulett im ^1H -NMR-Spektrum bewiesen.

Die beiden Derivate 72 sind lediglich Addukte des Oxidationsmit-tels an das Cyclopropenyliumsystem. Die rote Färbung dürfte auf einen Charge-Transfer-Übergang innerhalb der mit dem J_3^- -Ion iso-elektronischen SJ_2 -Gruppe zurückzuführen sein:



R=t.-Butyl; Ph;

27 setzte sich auch mit Silbertriflat unter Bildung der mäßig lichtempfindlichen silberorganischen Verbindung 73 um. Diese zeigt im IR-Spektrum eine Ringschwingungsbande bei 1785cm^{-1} und im ^1H -NMR-Spektrum ein Singulett bei $8,47\tau$ (in Aceton- d_6). Aus der Lage dieses Signals ist ersichtlich, daß die positive Ladung, ähnlich wie in 70, weitestgehend im Dreiring delokalisiert ist. Auch in 73 ist das Oxidans (Ag^+) an das zu oxidierende Substrat angelagert, ohne daß ein Elektronenübergang stattfindet. Dabei entsteht ein System, das im Rahmen der bereits mehrfach angesprochenen Analogiebeziehung von Cyclopropenylium- zu Benzolderivaten, dem Silberthiophenolat entspricht, einer Verbindung aus der bekannten Reihe der Übergangsmetallsalze des Thiophenols⁵⁰⁾. In keinem Fall beobachtete man die Bildung von Disulfiden, obwohl Mercaptane bzw. Mercaptide ansonsten sehr leicht oxidierbar sind^{48,51)}.

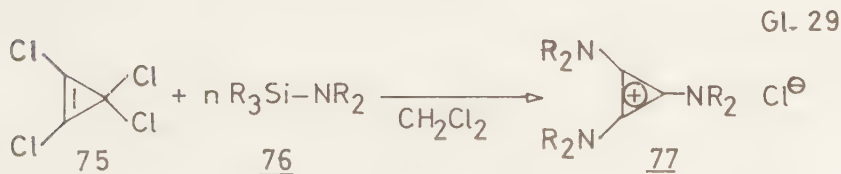
III.2.2

Oxidation des Bis-dimethylamino-cyclopropenthions

Die nachfolgend beschriebenen Untersuchungen hatten die Synthese von Bis-dimethylaminocyclopropenthion 74 zum Ziel. In einem 1973

erschienenen Übersichtsartikel berichtete Yoshida⁵²⁾ von der Synthese des Bis-(di-i.-propylamino) - cyclopropenthions 25 durch Umsetzung von Bis-(di-i.-propylamino) - cyclopropenyliumsalzen mit Natriumsulfid. Das analoge Bis-dimethylamino-cyclopropenyliumsystem erwies sich als vollständig inert gegenüber diesem Reagens. (Auch die Darstellung des entsprechenden Cyclopropenons durch Umsetzung mit anorganischen Basen anstelle von Natriumsulfid gelang nicht.)

Man versuchte nun, den für Cyclopropenthionsynthesen in der Regel beschrittenen Syntheseweg - Umsetzung von Chlorocyclopropenyliumderivaten mit Natriumsulfid oder Thioessigsäure⁴⁷⁾ - einzuschlagen. Die Synthese von 1,2-Bis-dimethylamino-3-chlorocyclopropenyliumchlorid 2g stößt auf bislang ungelöste Schwierigkeiten. Eine von Yoshida⁵³⁾ angegebene Methode - Umsetzung von Tetrachlorcyclopropen 75 mit Dimethylamin bei tiefer Temperatur - erwies sich wegen der sehr schlechten Ausbeuten (<5% d.Th.) als synthetisch wertlos. R.Weiß und K.Schlöter fanden 1975 in den Trialkylsilyl-dialkylaminen ausgezeichnete Transaminierungsreagentien⁵⁴⁾. Bei der Reaktion von 75 mit Trimethylsilyl-dimethylamin 76 bildete sich jedoch, unabhängig vom Molverhältnis, das Tris-dimethylamino-cyclopropenylium-chlorid 77. (Gl.29)

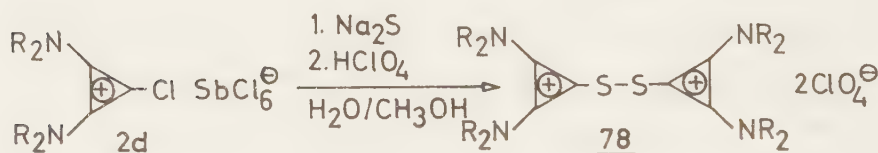


$n=1,2,3$; $\text{R}=\text{CH}_3$;

Bei der Umsetzung des Trichlorocyclopropenylum-hexachloro-antimonats 34 mit diesem Reagens war das Bis-dimethylamino-chloro-cyclopropenylumderivat 2d in 70%iger Ausbeute zugänglich.

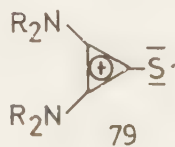
2d ergab bei der Umsetzung mit Natriumsulfid nicht das Thion 74, sondern das dikationische Disulfid 78 ⁵⁵⁾ (Gl.30)

Gl. 30



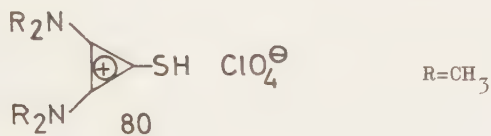
R=CH₃;

78 bildet farblose Nadeln, die bei 212°C unter Zersetzung schmelzen und ist völlig luft- und wasserstabil. Im IR-Spektrum tritt eine sehr intensive Ringschwingungsbande bei 1904cm⁻¹ auf (z.V.2d zeigt eine Ringschwingung bei 1960cm⁻¹). Ebenso ist eine intensive Bande bei 1625cm⁻¹ zu sehen, die typisch für aminosubstituierte Dreiringe ist. Im ¹H-NMR-Spektrum findet man ein Singulett bei 6,83τ (CDCl₃). Das Chloro-kation 2d weist ein Dublett bei 6,78/6,81τ (CD₃CN) auf. Das Massenspektrum von 78 zeigt einen parent peak bei m/e = 156 (100%), der dem Bruchstück 79 zugeordnet wird. (Anhand des ¹³C-Satelliten)

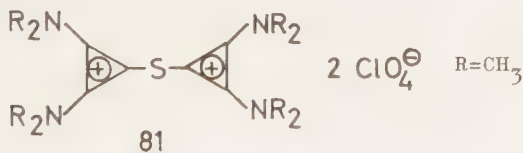


R=CH₃

Weiterhin registriert man Signale bei $m/e = 124$ (5%) und $m/e = 112$ (100%), die durch Abspaltung von S bzw. CS aus 79 entstehen, sowie ein Signal für S_2 bei $m/e = 64$ (90%). Diese Daten würden auch mit der Struktur des Thionperchlorates 80 übereinstimmen.

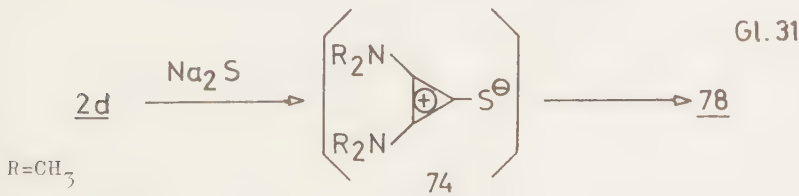


Gegen das Vorliegen von 80 spricht die Tatsache, daß 78 nicht deprotonierbar ist. Mit 1,8-Bis-dimethylamino-naphthalin, Natriumcarbonat und Natrium-methylat reagierte 78 überhaupt nicht, mit Natriumhydrid zersetzte es sich langsam. Das Thioäther-dikation 81 scheidet aufgrund des bei der Elementaranalyse gefundenen S-Wertes aus.



Die Reaktion von 2d mit Natriumsulfid muß demnach so verlaufen sein, daß zunächst das Thion 74 entstanden ist, welches durch Hexachloroantimonat sogleich zum Disulfid 78 oxidiert wurde.

(Gl.31)

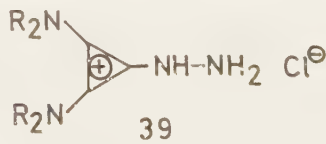


Der Übergang von alkyl- und aryl- zu aminosubstituierten Cyclopropenthionen bewirkt eine drastische Erhöhung der Oxidierbarkeit, so daß es unter den speziellen hier verwendeten Reaktionsbedingungen nicht mehr gelang, das Thion 74 zu isolieren, sondern nur noch dessen Oxidationsprodukt 78. 78 ist formal dem Diphenyldisulfid vergleichbar. Im Gegensatz zu den Thionen 27 und 69 ähnelt 74 seinem Benzolanalogon, dem Thiophenolat-ion, auch im chemischen Verhalten, da dieses ebenfalls sehr leicht (schon durch Luftsauerstoff ⁵⁶⁾) zum Disulfid oxidierbar ist. Diese sprunghafte Reaktivitätsänderung ist nur durch eine weitere Erhöhung der negativen Ladungsdichte am Schwefelatom des Thions beim Übergang von 27 bzw. 69 zu 74 erklärlich, wodurch letzteres sich praktisch wie ein Mercaptid verhält.

III.3

Oxidation tri-donorsubstituierter Cyclopropenyliumsysteme

Die bisher behandelten Reaktionen von Cyclopropenonen und Cyclopropenthionen ergaben einwandfrei, daß nur die dialkylamino-substituierten Derivate oxidiert werden, während ansonsten nur Adduktbildung eintritt. Als von weitaus größerer Bedeutung erwies sich die Oxidation der tridonorsubstituierten Systeme 42 und 39, auf deren Synthese bereits im Abschnitt I.3 eingegangen wurde, mit Nitrosyltetrafluoroborat und Antimonpentachlorid.



42: A = ClO₄ R = i.-C₃H₇

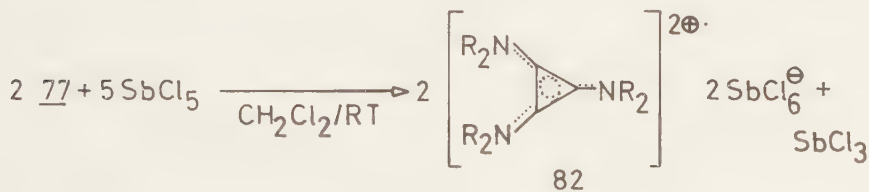
42a: A = BF₄

III.3.1

Oxidation des 1,2-Bis-(di-i.-propylamino) - 3-amino-cyclopropenylium-systems

1975 berichteten R.Weiß und K.Schlöter über die Synthese der ersten stabilen organischen Radikaldikationen ⁵⁷⁾. Diese Synthese erfolgte durch Oxidation von Tris-dialkylamino-cyclopropenylium-derivaten wie 77 mit Antimonpentachlorid. (Gl.32)

Gl. 32

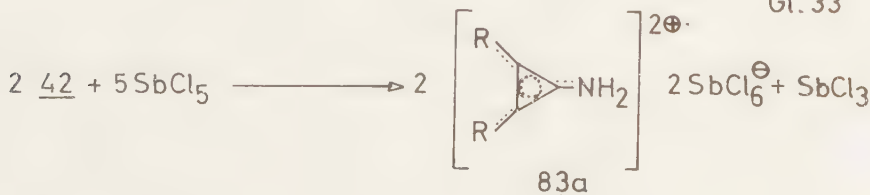


R=CH₃

Gerson und Yoshida ⁵⁸⁾ erhielten 1971 bei der Elektrolyse einer Lösung von 77 in konz. Schwefelsäure eine schwache Rotfärbung der Reaktionsmischung, die sie aufgrund eines ESR-Spektrums dem Radikaldikation 82 zuordneten. Eine Isolierung dieser Substanz gelang damals nicht.

Mit der von Weiß und Schlöter gefundenen Synthesemethode ließ sich auch 42 zum Radikaldikation 83a oxidieren. (Gl.33)

Gl. 33



R=(i.-C₃H₇)₂N

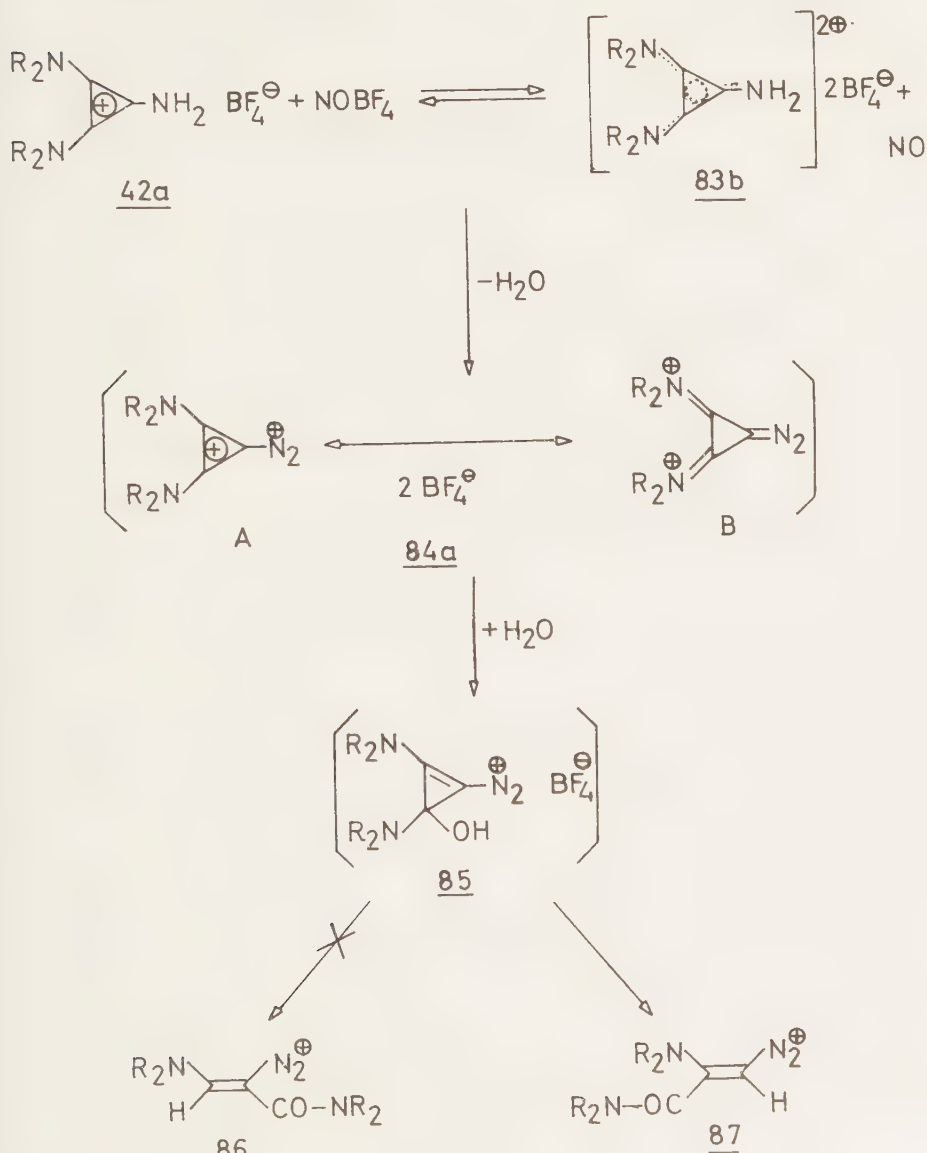
Dieser Reaktion völlig analog ist die Umsetzung von 17c mit SbCl_5 zum Radikalkation 64. (Gl.28)

83a bildet tiefviolette Nadelchen und ist luftbeständig. Das IR-Spektrum von 83a stimmt mit dem von 42 bis auf eine zusätzliche Bande im Spektrum von 83a bei 1550cm^{-1} überein. Da die Substanz paramagnetisch ist, konnte kein NMR-Spektrum aufgenommen werden. Diese Befunde zeigen, daß ein Cyclopropenyl-Kation durch drei +M-Substituenten so gut stabilisiert wird, daß eine Weiteroxidation möglich ist. Dies führt zu der Vermutung, daß die NH_2 -Gruppe in 42 in ihrem chemischen Verhalten einem primären aromatischen Amin entsprechen könnte; in diesem Fall sollte eine Diazotierung möglich sein. Um diese Annahme zu überprüfen, wurde das Tetrafluoroborat 42a mit Nitrosyltetrafluoroborat umgesetzt. Die Ergebnisse dieser Umsetzung zeigt Schema X⁵⁹). Führt man die Reaktion in Methylenchlorid bei RT aus, so trat vorübergehend ein rotvioletter Niederschlag auf, der die Bildung des Radikaldikations 83b anzeigte. Nachdem sich der Niederschlag wieder gelöst hatte, lag eine schwach gelbe Lösung vor, aus der man mit Ether ein beige gefärbtes, feinkristallines Salz 87 ausfällen konnte. Die zunächst schlechte Ausbeute an 87 ließ sich bei Verwendung von flüssigem Schwefeldioxid als Lösungsmittel auf ca. 60 % d.Th. steigern.

Das Radikalbiskation 83b entsteht vermutlich im Rahmen eines Gleichgewichtes, welches der irreversiblen Diazotierung vorgeschaltet ist. Das Diazotierungsprodukt ist aber unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht beständig, sondern reagiert mit dem vorher abgespaltenen H_2O . Dabei entsteht nicht das Produkt der "Phenolverkochung" 5c, sondern das Ringöffnungsprodukt 87.

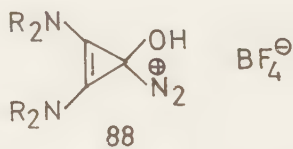
Schema X

Oxidation von 1,2-Bis-(di-i.-propylamino)-3-amino-cyclopropenyliumtetrafluoroborat 42a



R = i.-C₃H₇

(5c wurde als Vergleichssubstanz unabhängig aus 17c und Tetrafluoroborsäure hergestellt.) Um 5c zu bilden, müßte bei der Reaktion von 84a mit H_2O die Zwischenstufe 88 durchlaufen werden.



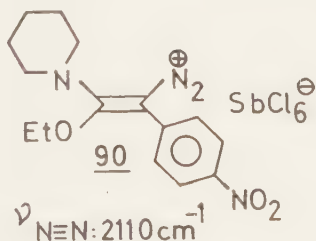
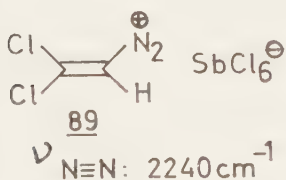
$R=i-C_3H_7$

Bei einem Vergleich von 85 und 88 ergibt sich, daß 85 eine Donor-Akzeptor-substituierte C=C-Doppelbindung im Ring aufweist, was energetisch günstiger ist als die di-donorsubstituierte C=C-Doppelbindung in 88. 85 ist nicht nur energieärmer als 88, sondern kann nach dem Muster der Cyclopropenolringöffnung⁶⁰⁾ in ein gut stabilisiertes Äthylenderivat übergehen. Dabei wird neben der gesamten Ringspannungsenergie auch die Resonanzenergie einer Säureamidfunktion sowie die eines Donor-Akzeptor-substituierten Äthylenderivates frei.

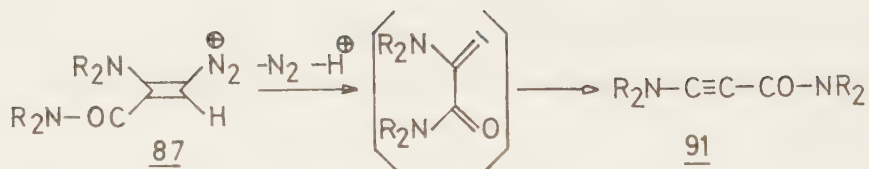
Prinzipiell können bei einer Ringöffnung von 85 die Produkte 86 bzw. 87 gebildet werden; nun besitzt aber im ÜZ der Ringöffnung das C-Atom, auf welches das Proton übertragen wird, beträchtlichen Vinylanionencharakter⁶¹⁾. Naturgemäß bildet sich ein solches Zentrum negativer Ladungsdichte bevorzugt in α -Stellung zu einer Akzeptorfunktion, wodurch die alleinige Bildung von 87 verständlich wird.

87 zeigt im ^1H -NMR-Spektrum im Vinylbereich nur ein scharfes Singulett bei $3,5\tau$. Dieser Wert ist mit Struktur 86 nur schwer vereinbar, da hier zwei starke Akzeptorgruppen eine drastische Tieffeldverschiebung des Protons bewirken müßten. Das Auftreten eines einzelnen scharfen Signals läßt auch darauf schließen, daß 87 nicht in Form von cis/trans-Isomeren vorliegt.

Die Bruttozusammensetzung von 87 ist durch die Elementaranalyse gesichert; im IR-Spektrum beobachtet man keine Ringschwingung, jedoch erscheint eine intensive Carbonamidbande bei 1640cm^{-1} . Die Diazoniumgruppe wird durch eine intensive Absorption bei 2140cm^{-1} angezeigt. Diese relativ langwellige Absorption läßt auf eine intensive Wechselwirkung zwischen der Diazonium- und der Enamin-Gruppe schließen. Als Vergleichssubstanzen bieten sich hier die von K.Bott ^{62,63} erstmals dargestellten stabilen Vinyldiazoniumsalze 89 und 90 an.



Im Massenspektrum findet man einen intensiven Peak bei $m/e = 252$; eine einleuchtende Erklärung hierfür wäre die Bildung des stabilisierten Acetylens 91: (Gl.34)



Gl. 34

R=i.-C₃H₇

Die Diazotierung von 42a mittels Nitrosyltetrafluoroborat weist einen völlig neuartigen Zugang zur Klasse der Vinyl Diazoniumsalze. Der Anwendungsbereich dieser Reaktion bleibt noch abzugrenzen.

Wie aus Schema X ersichtlich, legt die Bildung von 87 das intermediäre Auftreten eines Cyclopropenyl-diazoniumsalzes nahe. Es gelang, die Existenz dieser Substanzklasse durch Synthese und Isolierung eines stabilen Vertreters zu beweisen.

Diazotierte man 42a nicht in Methylenchlorid, sondern in Acetanhydrid, so ließ sich das Dikation 84a als farblose, hygroskopische und zersetzliche Substanz (Fp.: 80°C; N₂-Entwicklung) isolieren. Die Ausbeuten sind relativ niedrig. (30% d.Th.) Aus dem IR-Spektrum ergibt sich eindeutig das Vorhandensein der beiden entscheidenden Strukturelemente: Man beobachtet charakteristische Ringschwingungen bei 1900 bzw. 1585cm⁻¹ sowie eine intensive N≡N-Schwingung bei 2170cm⁻¹. Mangels Vergleichsmaterial ist allerdings derzeit noch keine Aussage bezüglich des relativen Gewichts der beiden Resonanzformen A und B (Schema X) möglich.

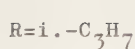
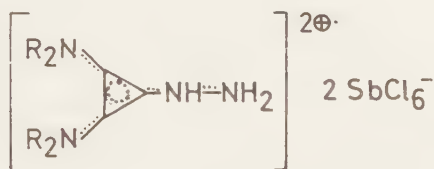
Auch bei der Umsetzung von 42a mit Nitrosyltetrafluoroborat in Acetanhydrid tauchte intermediär 83b auf. Durch Zusatz von H₂O zu einer Lösung von 84a in Methylenchlorid bildete sich 87.

Scmit kann Schema X als gesichert gelten.

III.3.2

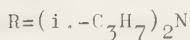
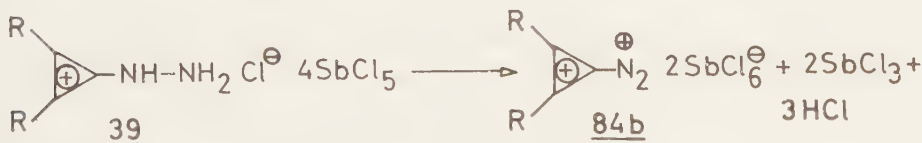
Oxidation von 1-Hydrazino-2,3-bis(di-i.-propylamino)-cyclopropenylumchlorid (39)

Das bei der Umsetzung von 42 mit SbCl_5 entstehende Radikaldikation 83a ist stabil und isolierbar. Es gelang nicht, auf diesem Weg auch die analoge Hydrazinoverbindung 92 durch Umsetzung von 39 mit Antimonpentachlorid zu isolieren.



92

Jedoch trat beim Zusammengeben der Komponenten ebenfalls eine intensive Rotfärbung auf, die auf die Bildung von 92 hinweist. Die Rotfärbung verschwand jedoch rasch wieder. Aus der entstandenen farblosen Lösung fiel 84b in Form farbloser Kristalle aus. (Gl.35)



Gl. 35

Die Verbindung ist nicht feuchtigkeitsempfindlich und thermisch bis 96°C stabil. (dann N_2 -Entwicklung)

Die Struktur von 84b ergibt sich aus der Identität - abgesehen von unterschiedlichen Anionabsorptionen - der IR-Spektren von 84a und 84b sowie aus der korrekten Elementaranalyse.

Die intermediär auftretende intensive Rotfärbung läßt den Schluß zu, daß zunächst ein Radikaldikation gebildet wird, welches leicht zu 39 bzw. 84b disproportioniert, da diese die einzigen nachweisbaren Verbindungen bei Zusatz von weniger als vier Moläquivalenten Antimonpentachlorid zu Lösungen von 39 sind. Damit wurde ein Diazonio-cyclopropenylium-dikation auf zwei voneinander unabhängigen Wegen synthetisiert.

Die Oxidation von Arylhydrazinen zu den entsprechenden Diazoniumsalzen ist auch in der Benzolreihe bekannt⁶⁴⁾, spielt dort aber gegenüber der Amindiazotierung nur eine untergeordnete Rolle. In der Cyclopropenyliumchemie dürfte dieser Weg die geeignetste Methode zu Diazoniumsalzerzeugung sein, sofern die Synthese der jeweiligen Hydrazino-cyclopropenylium-derivate gelingt. Dies hängt indes entscheidend von den beiden anderen Ringsubstituenten ab²⁹⁾; wirken diese nämlich weniger stark donierend, so bilden sich anstelle von Hydrazino-C₃-kationen die Azinsysteme. (siehe auch Abschnitt I.3)

III.3.3

Die Elektronenstruktur tri-donorsubstituierter C₃⁺-Systeme

Die beschriebenen Synthesen stellen die Umwandlung eines tri-donorsubstituierten Cyclopropenylium-ions in ein di-donor-akzeptorsubstituiertes System dar. (mit +M-Donoren und einem -M-Akzeptor) Die elektronische Struktur derartiger Donor-Akzeptor-substituierter Systeme wurde in Abschnitt I.1.4 diskutiert.

Die Hypothese, daß die Verbindung 42 wie ein primäres aromatisches

Amin und 39 wie ein Arylhydrazin reagieren könnte, wurde durch das Experiment vollkommen bestätigt. Dies bedeutet jedoch, daß die NH_2 - bzw. NHNH_2 -Gruppe mit dem Cyclopropenylkern nicht mehr nennenswert in Wechselwirkung treten. Durch die Einführung von drei +M-Substituenten, die nur besetzte, aber keine verfügbaren leeren Orbitale von π -Symmetrie besitzen, wird das Cyclopropenylkation zur Elektronenüberschußverbindung. Schema XI soll zur näheren Erläuterung dieses Gedankenganges dienen⁶⁵⁾.

In drei Spalten werden das Guanidiniumkation, Triaminocyclopropenylkation und das 1,3,5-Triaminobenzol miteinander verglichen. Die drei Verbindungen bilden innerhalb der Symmetrieklasse D_{3h} eine homologe Reihe. Die Lage der Orbitalniveaus wurde qualitativ festgelegt.

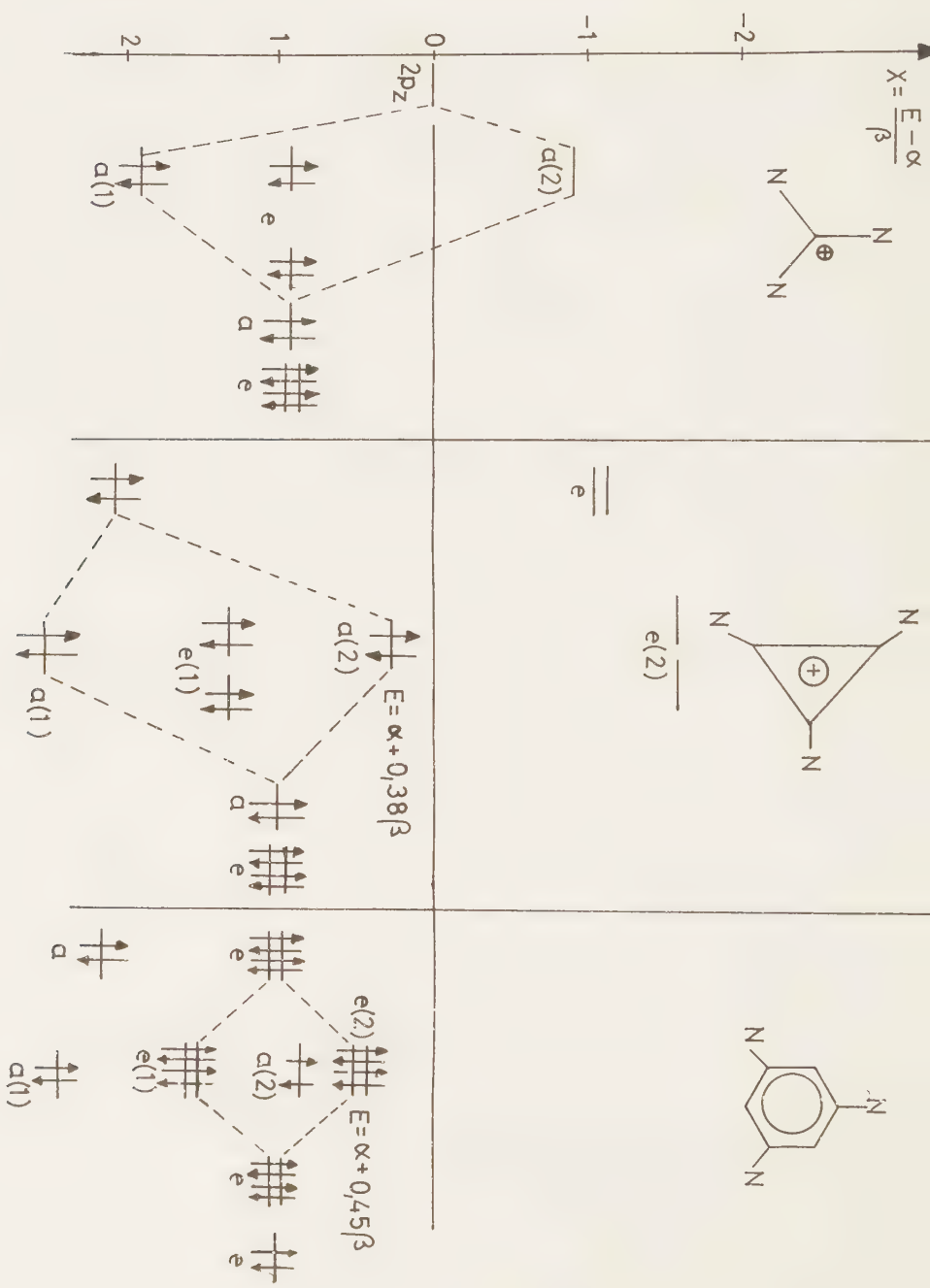
Links in jeder Spalte sind die Orbitale der unsubstituierten Kohlenstoffatome, rechts die Stickstoffdonororbitale eingetragen. In der Mitte befinden sich die nach symmetriegerechter WW resultierenden MO's der donorsubstituierten Systeme.

Beim Guanidiniumkation liegt das leere $2p_z$ -Orbital des Carbeniumions energetisch höher als die besetzten Orbitale der Stickstoffatome, weshalb durch die WW keine besetzten Orbitale oberhalb der konstituierenden Donororbitale entstehen können.

Im Triaminocyclopropenylkation hingegen wird durch die antibindende WW der σ -Orbitale beider Teilsysteme eine deutliche Anhebung des resultierenden HOMO's über die Stickstoffbasisorbitale bewirkt. Gemäß einer Standard HMO-Rechnung entspricht die Lage des HOMO's einer Energie von $\alpha + 0.38\beta$. Im 1,3,5-Triaminobenzol resultiert nach entsprechender WW der Orbitale des Kohlenstoffsystems

Schema XI

Zur Elektronenstruktur tri-donorsubstituierter Cyclopropenylium-systeme



mit den Stickstofforbitalen ein HOMO, dessen energetische Lage $\alpha+0,45\beta$ entspricht. Unter Zugrundelegung dieser Werte kommt man zu dem Ergebnis, daß Triaminocyclopropenyliumsysteme hinsichtlich ihres π -Donorcharakters mit 1,3,5-Triaminobenzol vergleichbar sein sollten. Die Oxidierbarkeit dieser Verbindung ist bekannt⁶⁶⁾.

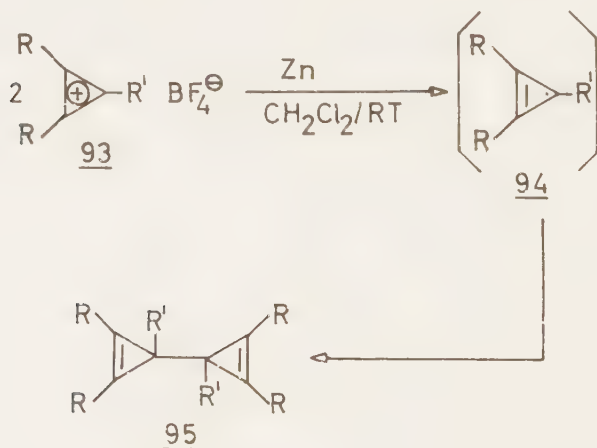
Durch die positive Ladung des Ringes werden alle Orbitale des Triaminocyclopropenyliumsystems gegenüber denen des Triaminobenzols energetisch abgesenkt, was in diesem Vergleich nicht zum Ausdruck kommt. Die Bindung der N-Atome an den Dreiring erfolgt jedoch über C-sp-Hybride, während die N-Atome an den Sechsring über C-sp²-Hybride gebunden sind. Daraus resultiert eine stärkere Überlappung zwischen den N-Orbitalen und dem HOMO des Cyclopropenylium-Systems als bei der WW zwischen den N-Orbitalen und dem Sechsring, was zu einer Anhebung des HOMO's führt.

Dieses WW-Schema ist prinzipiell auch auf andere Heteroatome übertragbar.

IV.

Reduktion von Cyclopropenyliumsystemen

Wie Breslow 1965 fand, lagern bestimmte Cyclopropenylumderivate beim Erhitzen mit Zinkstaub ein Elektron ein⁴²⁾; die so entstehenden Cyclopropenylradikale dimerisieren unter Bildung des Bicyclopropenyl- bzw. Benzolgerüsts. Dieser Isomerisierung von Bicyclopropenyl- zu Benzolderivaten unter den Reaktionsbedingungen der reduktiven Kupplung wegen, gelang die Darstellung von Bicyclopropenylen auf diesem Weg bislang nur in wenigen Fällen^{42,67,68)}. 1976 führte H.Kölbl die erste reduktive Kupplung eines -M-substituierten Cyclopropenylkations durch⁶⁹⁾. (Gl.36)



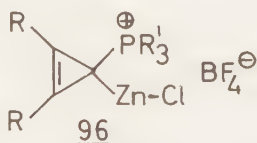
Gl. 36

R=Ph; R'=CO₂CH₃;

95 bildet sich in glatter Reaktion und sehr guter Ausbeute. (80% d.Th.) Die Kupplung verläuft selektiv, d.h. die Bildung von isomeren Derivaten mit Phenylgruppen am Brückenkopf unterbleibt. Dies wird durch die Annahme erklärt, daß aufgrund der elektronenanzie-

henden Wirkung der Estergruppe nach der Einlagerung eines Elektrons in **das Kation 93** ein Radikal 94 entsteht, dessen Dimerisierung zum Bicyclopropenyl 95 führt^{69,70)}.

Ausgangspunkt der hier untersuchten Reduktionsreaktionen war die Überlegung, daß auch andere akzeptorsubstituierte Cyclopropenylumsalze bei der reduktiven Kupplung isomerenfreie Bicyclopropenylsysteme mit vorherbestimmter Substituentenanordnung ergeben sollten. Hinzu kam, daß an den Brückenkopf-C-Atomen akzeptorsubstituierte Bicyclopropenyle vermutlich nicht mehr in Benzole umlagern würden⁷¹⁾. Daher wurde untersucht, ob die in Abschnitt I.1 beschriebenen Cyclopropenyl-triphenylphosphoniumsysteme 4a/b bzw. die Triphenylphosphonio-cyclopropenylumsalze 1a/b mit Zink zu Bicyclopropenylen reduziert werden können. Die Verbindungen 4 enthalten eine kovalente C-Cl-Bindung und sind daher Cyclopropenderivate. Es wurde angenommen, daß die Reaktion mit Zink u.U. über ein zinkorganisches Derivat 96, welches einem Grignard-Reagens entspricht, verläuft.

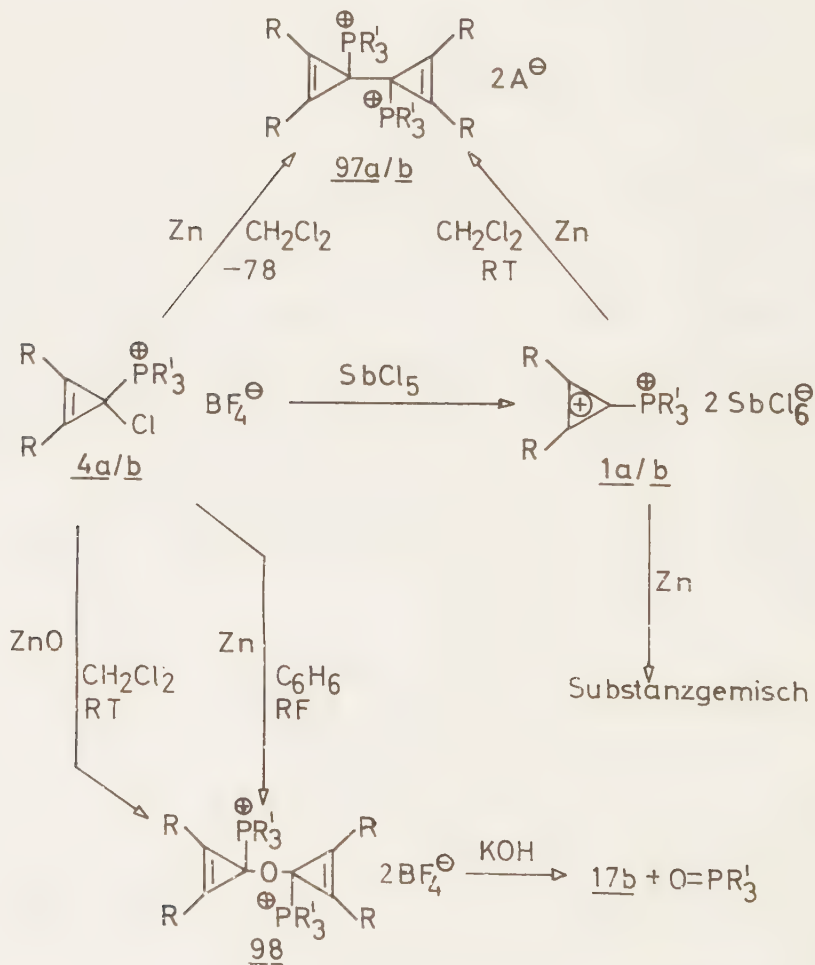


R=Ph;t.-Butyl; R'=Ph;

Schema XII faßt die Ergebnisse der Reduktionsversuche zusammen.

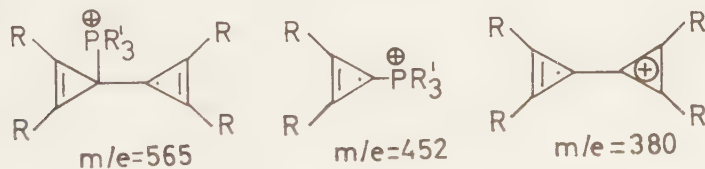
Schema XII

Reduktion von Cyclopropenyliumsystemen



1a; 4a; 97a: R=R'=Ph; A=BF₄⁻; 97b: R=R'=Ph; A=SbCl₆⁻;
1b; 4b; 98: R=t, -Butyl; R'=Ph;

Die Umsetzung von 4a mit Zinkstaub erbrachte weder in siedendem Benzol, noch in Methylenchlorid (bei RT) verwertbare Ergebnisse. Erst beim Arbeiten unter Stickstoff und Kühlung mit Aceton/Trockeneis isolierte man einen farblosen kristallinen Körper 97a, der nur bei tiefer Temperatur mit Ether aus dem als Lösungsmittel verwendeten Methylenchlorid ausfällbar war. Im IR-Spektrum findet man eine Ringschwingungsbande bei 1763cm^{-1} , im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Multiplett bei $2,5\tau$ (in CDCl_3). Aus dem Massenspektrum ergeben sich deutliche Hinweise auf das Vorliegen des gewünschten Kupplungsproduktes; man findet Signale bei $m/e = 565$ (40%); 452 (60%) und 380 (100%), welche folgenden Bruchstücken zuzuordnen sind:



$\text{R}=\text{R}'=\text{Ph}$

Die Umsetzung von 1a mit Zinkstaub in Methylenchlorid bei RT ergab ein gelbes amorphes Pulver 97b, dessen IR-Spektrum mit dem von 97a mit Ausnahme der anionbedingten Banden übereinstimmte. Die obigen Daten erlauben, den Derivaten 97 die Bicyclopentenylstruktur zuzuordnen.

Das t.-butylsubstituierte Salz 4b reagierte erst in siedendem Benzol mit Zinkstaub, wobei der Dicyclopentenylether 98 entstand. Im IR-Spektrum fehlt eine Ringschwingungsbande; im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheinen die t.-Butylgruppen als Singulett bei $9,0\tau$, die

Phenylprotonen ergeben ein Multiplett um $2,35\tau$ (in CDCl_3 ; Integrationsverhältnis Alkyl:Aryl=1:1). Das Ausgangssystem 4b zeigt ein t.-Butylsingulett bei $8,88\tau$. Mit Säuren beobachtete man weder im wäßrigen (Perchlorsäure), noch im wasserfreien (etherische Tetrafluoroborsäure) Medium eine Reaktion; mit wäßriger Kalilauge setzte sich 98 langsam unter Bildung von 17b und Triphenylphosphinoxid um.

Entscheidend für die Festlegung der Struktur von 98 war die Reaktion von 4b mit Zinkoxid, die ebenfalls zu 98 führte. (4b ist gegenüber H_2O stabil) Da die Bildung eines Bicyclopropenylgerüsts nur bei der Reaktion von 3b mit Zink, nicht aber mit Zinkoxid denkbar ist, kommt für 98 nur die Etherstruktur in Frage.

Das Dikation 1b reagierte mit Zinkstaub in siedendem Benzol zu einem Gemisch mehrerer Substanzen. Hinweise auf die Bildung des Bicyclopropenylsystems, bzw. des Ethers 98, wurde nicht gefunden.

Das di-i.-propylsubstituierte Derivat 1f wurde nicht mit Zink umgesetzt. Nach den in Abschnitt I.1.3 dargestellten Reaktionen war damit zu rechnen, daß, sofern H_2O nicht völlig auszuschließen sein würde, eine Redoxhydrolyse ablaufen werde.

Die reduktive Kupplung von Cyclopropenyl-triphenylphosphonium- und Triphenylphosphonio-cyclopropenylum-derivaten mit Zink erwies sich unter den gegebenen Reaktionsbedingungen als lediglich begrenzt tauglich zur Synthese neuer Bicyclopropenyle. Man kann jedoch davon ausgehen, daß ein wirksamerer Ausschluß von H_2O auch die Bildung alkylsubstituierter Bicyclopropenyle mit definierter Substituentenanordnung ermöglicht. Auf diese Weise könnte die reduktive Kupplung von Cyclopropenyl-phosphonium- und/oder Phosphonio-cyclopropenylumderivaten zu einer brauchbaren Ergänzung der in Abschnitt II.2.2.2 diskutierten Bicyclopropenylsynthese werden.

C. Experimenteller Teil

Allgemeines:

Die Elementaranalysen wurden im mikrochemischen Labor des Instituts für Organische Chemie von Herrn H.Schulz und Frau L.Schwarz durchgeführt.

Die folgenden physikalischen Meßgeräte wurden verwendet: Kernresonanzspektrometer A60 und EM360 der Firma Varian Associates.

IR-Spektrometer Modell 125 und 157 der Firma Perkin-Elmer.

Die selbstregistrierenden UV-Spektrometer RPQ20 und DMR10 der Firma Zeiss.

Massenspektrometer AEI MS902 der Firma Ass. Electrical Industries.

Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Die Reinigung der verwendeten Lösungsmittel erfolgte nach üblichen Standardvorschriften oder durch Säulenchromatographie über basischem Aluminiumoxid (Woelm, Aktivitätsstufe I).

Derartig vorbehandelte Lösungsmittel werden im Text als "absolut" bezeichnet.

Versuchsbeschreibungen:

Folgende Abkürzungen wurden verwendet:

Signalaufspaltungen im ^1H -NMR: s=Singulett; d=Dublett;
t=Triplet; q=Quadruplett;
M=Multiplet; mc=bei .. zen-
triertes Multiplet;

IR-Intensitäten: w=weak; m=medium; s=strong;
vs=very strong; b=broad;

Fragmente im Massenspektrum: K symbolisiert das jeweils un-
tersuchte Cyclopropenylumsystem.

1) 1-Triphenylphosphonio-2,3-diphenyl-cyclopropenylum-bis- hexachloroantimonat(1a)

Man löste 574mg(1mMol) 4a in 20 ml absolutem Methylenchlorid und tropfte unter Rühren bei RT die Lösung von 891mg(3mMol) Antimonpentachlorid in 5 ml absolutem Methylenchlorid zu. Man rührte nach dem Ende des Eintragens noch 5 Minuten weiter, worauf in der Regel die Abscheidung von 1a in Form feiner Kriställchen einsetzte. Wenn der Niederschlag nicht von selbst ausfiel, kühlte man den Kolben in einer Eis/Kochsalzmischung ab, und versetzte unter Rühren mit einigen ccm absolutem Tetrachlorkohlenstoff. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt, mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen und im Wasserstrahlvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1100 mg (98% d.Th.)

Schmp. 103-111°C

$C_{33}H_{25}PSb_2Cl_{12}$ (1121,37) Ber. C 35,34 H 2,24
Gef. C 34,83 H 2,42

IR(KBr): 1779(s); 1600(s); 1494(m); 1438(s); 1392(vs) cm^{-1}

1H -NMR (Aceton- d_6): τ = 2,3(mc)

UV(CH_2Cl_2): λ = 300nm; ϵ = 74000

2) 1-Triphenylphosphonio-2,3-di-t.-butyl-cyclopropenylium-
bis-hexachloroantimonat(1b)

Die Darstellung erfolgte nach der für 1a angegebenen Vorschrift aus 534mg(1mMol) 4b und 891mg(3mMol) Antimonpentachlorid.

Ausbeute: 460 mg (43%d.Th.) Schmp. 98-100°C

$C_{29}H_{33}PSb_2Cl_{12}$ (1081,46) Ber. C 32,20 H 3,07
Gef. C 31,95 H 3,13

IR(KBr): 1592(m); 1488(m); 1438(s); 1123(vs); 1000(m) cm^{-1}

UV(CH_2Cl_2): λ_1 = 268nm; ϵ_1 = 12700; λ_2 = 274; ϵ_2 = 12100

Sonstige Daten s. Tabelle 4.

3) 1-Triphenylphosphonio-2,3-bis-(di-i.-propylamino)-cyclo-
propenylium-bisperchlorat(1f)

Man löste 742mg(2mMol) 2c (Darstellung von 2c s.Lit.^{25)) in 20 ml absolutem Acetonitril und versetzte mit 524mg(2mMol) Triphenylphosphan. Die entstehende klare Lösung wurde 12h bei RT stengelassen; das dann vorliegende 1c wurde nicht gesondert isoliert. Man versetzte tropfenweise mit 1mMol 70%iger Perchlorsäure (unter Rühren). Die Mischung wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und unter Rühren mit Ether versetzt, wobei 1f in Form farbloser Kristalle ausfiel. Es}

wurde abgesaugt, mit Ether nachgewaschen und 2 h bei 15 Torr getrocknet.

Ausbeute: 910 mg (72% d.Th.) Schmp. 201-204°C (Zers.)

$C_{33}H_{43}N_2PCl_2O_8$ (697,42) Ber. C 55,38 H 6,33 N 3,91
Gef. C 55,43 H 6,79 N 3,90

IR(KBr): 2940(m); 1860(s); 1590(s); 1430(s); 1375(m);
1350(m); 1150(w); 1090(s, b); 998(m); 890(w);
765(w); 754(w); 725(s); 695(w) cm^{-1}

UV(CH_2Cl_2): $\lambda_1=267nm$; $\epsilon_1=4760$; $\lambda_2=273nm$; $\epsilon_2=5060$;
 $\lambda_3=278nm$; $\epsilon_3=4500$

1H -NMR(CD_3CN): $\tau = 2,0(mc; 15H)$; $5,59(mc; 2H)$; $6,57(mc; 2H)$;
 $8,43/8,53(d; 12H, J=10Hz)$; $9,10/9,20(d; 12H, J=10Hz)$

^{31}P -NMR(CH_3CN): Singulett bei $-8,60ppm$ (gegen 85%ige H_3PO_4)

4) 1-Triphenylphosphonio-2,5-bis-(dimethylamino)-cyclopropen-
ylum-chlorid-hexachloroantimonat(1d)

982mg (2mMol) 2d wurden in 20 ml absolutem Methylenchlorid suspendiert. Unter Rühren fügte man hierzu die Lösung von 524mg (2mMol) Triphenylphosphan in 10 ml absolutem Methylenchlorid. Das suspendierte 2d verschwand unter Bildung einer klaren, schwachgelben Lösung. Durch vorsichtige Zugabe von absolutem Ether unter gutem Rühren konnte man 1d als farblose, kristalline Substanz abscheiden. Es wurde abgesaugt, mit absolutem Ether nachgewaschen und im Wasserstrahlvakuum getrocknet.

Ausbeute: 700 mg (54% d.Th.) Schmp. 168-173°C (Zers.)

$C_{25}H_{27}N_2PSbCl_7$ (756,32) Ber. C 39,69 H 3,59 N 3,70
Gef. C 39,14 H 3,65 N 3,45

IR(KBr): 1923(s);1665(vs);1438(s);111(s) cm^{-1}

UV(CH_2Cl_2): =266nm; qualitativ

5) 1-Triphenylphosphonio-2,3-bis-(dimethylamino)-cyclopropenylium-bis-hexachloroantimonat(1g)

Die Darstellung erfolgte analog Vorschrift 1) aus 756mg (1mMol) 1d und 891mg(3mMol) Antimonpentachlorid.

Ausbeute: 980 mg (92% d.Th.) Schmp. 180-183°C

$\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{PSb}_2\text{Cl}_{12}$ (1055,34)	Ber.	C 28,45	H 2,57	N 2,65
	Gef.	C 28,13	H 2,41	N 2,40

IR(KBr): mit dem von 1d identisch

6) 1,2-Bis-(dimethylamino)-3-chloro-cyclopropenylium-hexachloroantimonat(2d)

5,23g (30 mMol) Tetrachlorcyclopropen 75 ^{75,76)} wurden mit 80 ml absolutem Methylenchlorid versetzt und die Mischung mit Eiswasser gekühlt. Dazu tropfte man langsam unter gutem Rühren die Lösung von 8,91g(30mMol) Antimonpentachlorid in 15 ml absolutem Methylenchlorid. Aus der Reaktionsmischung fiel während des Eintropfens das Trichlorocyclopropenylium-hexachloroantimonat 34 ⁷⁵⁾ als feiner weißer Niederschlag aus. Die Suspension wird nach dem Ende der Antimompentachloridzugabe mit Aceton/Trockeneis gekühlt und unter kräftigem Rühren mit der Lösung von 7,02g(60mMol) Trimethylsilyldimethylamin in 30 ml absolutem Methylenchlorid versetzt. Die Reaktionsmischung färbte sich schwach rötlich. Nach dem Ende des Eintragens rührt man noch 10 Minuten bei -78°C weiter und filtriert dann das farblose bis rötliche, in feinen Kriställchen abgeschiedene Reak-

tionsprodukt 2d in einer N₂-Fritte unter Luftausschluß ab. Aus dem Filtrat gewann man nach Versetzen mit 30 ml absolutem Tetrachlorkohlenstoff noch eine kleine Produktmenge. Man wusch mit absolutem Tetrachlorkohlenstoff nach und trocknete bei 15 Torr. Es ist notwendig, das leicht hydrolysierende 2d unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit aufzubewahren. (Exsiccator)

Ausbeute: 3,8 g (70% d.Th.) Schmp.: 173-175°C (Zers.)

C₇H₁₂N₂SbCl₇ (494,07) Ber. C 17,01 H 2,45 N 5,68
Gef. C 17,15 H 2,39 N 5,14

IR(KBr: 2940(w);1955(s);1635(vs);1410/1390(s);1220(s) cm⁻¹

¹H-NMR(CH₃CN): τ = 6,78/6,81(d;12H,J=3Hz)

7) 2,3-Diphenyl-1-chloro-cyclopropen-1-yl-triphenyl-phosphonium-tetrafluoroborat(4a)

520mg(2mMol) 1,2-Diphenyl-3,3-dichloreyclopropen 2a (Darst. siehe Lit ^{46,72)} und ⁷⁴⁾) wurden in 10 ml absolutem Methylenchlorid gelöst und auf einmal mit der Lösung von 524mg(2mMol) Triphenylphosphan in 16 ml absolutem Methylenchlorid versetzt, wobei eine tiefgelbe, klare Lösung entstand. Das dabei gebildete 3a wurde nicht gesondert isoliert. Man versetzte unter Rühren tropfenweise mit 1 mMol etherischer Tetrafluoroborsäure und anschließend mit absolutem Ether, wobei farblose Kristalle von 4a ausfielen. Die Kristalle wurden abgesaugt, mit absolutem Ether nachgewaschen und im Wasserstrahlvakuum getrocknet.

Ausbeute: 810 mg (76% d.Th.) Schmp. 163-165°C (Zers.)

C₃₃H₂₅PBClF₄ (574,69) Ber. C 68,96 H 4,37
Gef. C 68,75 H 4,43

IR(KBr): 1592(m); 1485(m); 1445(s); 1328(s) cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\tau = 2,3(\text{s}; 10\text{H})$, $2,62(\text{s}; 15\text{H})$

UV(CH_2Cl_2): $\lambda = 310\text{nm}$; $\epsilon = 19200$

8) 2,3-Di-*t*,-butyl-1-chloro-cyclopropen-1-yl-triphenyl-phosphonium-tetrafluoroborat(4b)

Darstellung wie in Vorschrift 7) angegeben, aus 440mg(2mMol) 2b (Darstellung von 2b aus 17b⁷³) durch Umsetzung mit Thionylchlorid in Cyclohexan) und 524mg(2mMol) Triphenylphosphan.

Ausbeute: 900mg (92% d.Th.) Schmp. 151-153°C (Zers.)

$\text{C}_{29}\text{H}_{33}\text{PBClF}_4$ (534,81) Ber. C 65,11 H 6,22
Gef. C 64,64 H 6,25

IR(KBr): 2970(w); 1834(m); 1481(m); 1438(s); 1367(m) cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\tau = 2,4(\text{mc}; 15\text{H})$; $8,88(\text{s}; 18\text{H})$

UV(CH_2Cl_2): $\lambda = 269\text{nm}$; $\epsilon = 6700$

9) 1,2-Bis-(di-*i*.-propylamino)-cyclopropenylium-perchlorat(15)

0,97mg(1mMol) 1f wurden mit 2ml H_2O und 20ml Methylenchlorid 12 h intensiv bei RT gerührt. Dann wurde die organische Phase abgetrennt und über Magnesiumsulfat getrocknet. 15 wurde aus der filtrierten trockenen Lösung mit Ether ausgefällt. Zur Reinigung löste man nach dem Absaugen erneut in absolutem Methylenchlorid und fällte mit absolutem Ether. Die erhaltenen farblosen Kristalle wurden im Wasserstrahlvakuum getrocknet.

Ausbeute: 260mg (77% d.Th.) Schmp. 201-203°C (Zers.)

$\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{ClO}_4$ (336,8) Ber. C 53,49 H 8,67 N 8,31
Gef. C 53,37 H 8,48 N 8,47

IR(KBr): 3105(m); 2950(m); 1895(m); 1880(m); 1570(s);
1450(m); 1400(m); 1370(m); 1340(s); 1210(m) cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\tau=2,67(\text{s};1\text{H})$; $6,1(\text{mc};4\text{H})$
 $8,53/8,63(\text{d};24\text{H}, J=10\text{Hz})$

UV(CH_2Cl_2): nur Endabsorption

MS(70eV): $m/e=237(\text{K};57\%)$; $151(\text{K}-2\text{C}_3\text{H}_7;83\%)$;
 $108(\text{K}-3\text{C}_3\text{H}_7;100\%)$

10) 1,2-Diphenylcyclopropenon(17a) und
1,2-Bis-(di-i.-propylamino)-cyclopropenon(17c)
wurden nach Lit. 72 bzw. 25 dargestellt.

Über die Darstellung von 1,2-Di-t.-butyl-cyclopropenon(17b)
siehe Vorschrift 8.

11) 1,2-Diphenyl-3-chloro-cyclopropenylium-hexachloro-
antimonat(18a)

Darstellung siehe Lit. 74

1,2-Di-t.-butyl-3-chloro-cyclopropenylium-
hexachloroantimonat(18b)

Man löste 440mg(2mMol) 2b in 20 ml absolutem Methylenchlorid
und versetzte tropfenweise mit der Lösung von 594mg(2mMol)
Antimonpentachlorid in 5ml absolutem Methylenchlorid. (Rühren;
Kühlung mit Eiswasser) Nach dem Ende des Zutropfens fällte man
18b mit absolutem Tetrachlorkohlenstoff aus.

Ausbeute: 560mg (54% d.Th.)

Schmp. $79-84^\circ\text{C}$

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{SbCl}_7$ (521,39) Ber. C 25,33 H 3,47
Gef. C 24,97 H 3,28

IR(KBr): $3000(\text{s})$; $1865(\text{s})$; $1493(\text{m})$; $1460(\text{m})$; $1368(\text{m}) \text{ cm}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\tau=8,50(\text{s};18\text{H})$

12) (2,3-Diphenyl-cyclopropen-1-ylilium)-(2',3'-di-phenyl-1'-chloro-cyclopropen-1'-yl)-ether-hexachloroantimonat(19a,20a)

206mg(1mMol) 17a wurden in 20 ml absolutem Methylenchlorid gelöst und mit 557mg(1mMol) 18a versetzt. Dann rührte man 12 h bei RT. Das Salz 18a ging langsam in Lösung, das Produkt 19a fiel teilweise aus. Nach 12 h versetzte man die trübe Lösung unter Rühren mit absolutem Ether und filtrierte vom schwachgelben Kristallisat ab. Waschen mit Ether und Trocknen des Produktes im Wasserstrahlvakuum.

Ausbeute: 560mg (72% d.Th.)

Schmp. 193-195°C (Zers.)

$C_{30}H_{20}OSbCl_7$ (766,33)

Ber. C 47,01 H 2,62

Gef. C 46,88 H 2,84

IR(KBr): 1890(m);1607(s);1503(w);1447(m);1392(vs);

starke Hintergrundabsorption im Bereich

von ca. 1100 bis ca. 750 cm^{-1}

13) Das t.-butylsubstituierte System 19b/20b wurde ebenfalls nach Vorschrift 12 dargestellt. Aus 166mg(1mMol) 17b und 721mg(1mMol) 18b erhielt man 490mg(71% d.Th.) 19b/20b als farblose Kristalle vom Schmp. 131-133°C.

$C_{22}H_{36}OSbCl_7$ (686,36)

Ber. C 38,49 H 5,28

Gef. C 38,92 H 5,49

IR(KBr): 2985(vs);1885(m);1481/1464(m);1371(m) cm^{-1}

$^1H-NMR(CDCl_3)$: $\tau=8,0$ (s;18H)

14) Bis-[2,3-bis-(di-i.-propylamino)-cyclopropen-1-ylilium]-ether-bishexachloroantimonat(21)

Man löste 306mg(1mMol) 2c in 20 ml absolutem Methylenchlorid und

tropfte unter Rühren und Eiskühlung 297mg(1mMol) Antimonpentachlorid in 5 ml absolutem Methylenchlorid zu. Nach dem Ende des Zutropfens fügte man 252 mg(1mMol) 17c auf einmal in fester Form hinzu. Anschließend rührte man 12 h bei RT. Die, durch das Zutropfen von Antimonpentachlorid zunächst gebildete, gelbe Suspension wurde bei der Zugabe des Ketons 17c sofort orangerot. Nach 12 h wurde erneut 1mMol Antimonpentachlorid zutropft. Das Produkt 21 war dann in Form schwachgelber Kristalle suspendiert, die abgesaugt, mit Tetrachlorkohlenstoff nachgewaschen und bei ca. 15 Torr getrocknet wurden.

Ausbeute: 670mg (58% d.Th.)

Schmp. 288-292°C (Zers.)

$C_{30}H_{56}N_4Sb_2Cl_{12}$ (1157,6) Ber. C 31,12 H 4,87 N 4,83

Gef. C 29,61 H 4,64 N 4,59

IR(KBr): 2923(s);1925(m);1592(vs);1418(s);

1375(m);1351(s) cm^{-1}

1H -NMR(CD_3CN): τ =6,0(mc;8H); 8,60(8,73(d;48H, J=13Hz)

Die Abweichungen der gefundenen von den berechneten Analysenwerten sind auf geringfügige Beimengungen anorganischer Substanzen (Antimonpentachlorid-Hydrolyseprodukte) zurückzuführen.

15) Diphenylcyclopropenon-Antimonpentachlorid-Addukt(22a)

Man löste 206mg(1mMol 17a) in 15 ml absolutem Methylenchlorid und kühlte die Lösung in Eiswasser. Unter Rühren versetzte man tropfenweise mit der Lösung von 297mg(1mMol) Antimonpentachlorid in 5 ml absolutem Methylenchlorid; danach rührte man noch 10 Minuten weiter und versetzte dann mit 80 ml absolutem Tetrachlorkohlenstoff, worauf 22a langsam in Form hellgelber Nadeln ausfiel. Man rührte die Suspension noch 2 h bei RT und filtrierte dann vom Produkt 22a ab, das mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen und im Wasserstrahlvakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 380mg (74% d.Th.) Schmp. 197-198°C (Zers.)

C₁₅H₁₀OSbCl₅ (505,21) Ber. C 35,65 H 1,99
Gef. C 35,61 H 2,02

IR(KBr): 1860(s);1610(m);1510(s);1472(s);1451(s);
1408(s) cm⁻¹

16) Di-t-butyl-cyclopropenon-Antimonpentachlorid-Addukt(22b)

Die Darstellung von 22b erfolgte nach Vorschrift 15. Aus 166mg (1mMol) 17b und 297mg(1mMol) Antimonpentachlorid erhielt man 340mg (92% d.Th.) 22b in Form farbloser Kristalle vom Schmp.170-171°C.

C₁₁H₁₈OSbCl₅ (465,23) Ber. C 28,39 H 3,89
Gef. C 28,55 H 3,78

IR(KBr): 2985(s);1845(vs);1497/1460(vs);1367(s);1226/1212/
1197(vs) cm⁻¹

¹H-NMR(CDCl₃) T_c=8,47(s;18H)

17) Di-t.-butylcyclopropenthion-Antimonpentachlorid-Addukt(28)

182mg(1mMol) 27 wurden in 15 ml absolutem Methylenchlorid gelöst und mit der Lösung von 297mg(1mMol) Antimonpentachlorid versetzt. (Kühlung mit Eiswasser und Rühren) Nach dem Ende des Eintragens wurde noch 1/2 h weitergerührt. Schon während des Zutropfens begann die Abscheidung farbloser Kristalle von 28.Man versetzte noch mit 30 ml absolutem Tetrachlorkohlenstoff, filtrierte, wusch mit Tetrachlorkohlenstoff nach und trocknete im Wasserstrahlvakuum.

Ausbeute: 420mg (87% d.Th.) Schmp. 123-126°C

C₁₁H₁₈SSbCl₅ (481,3) Ber. C 27,2 H 3,74
Gef. C 26,6 H 3,61

IR(KBr): 2958(s);1865(m);1474/1460(s);1370(s) cm⁻¹

18) Darstellung von (2,3-Di-t.-butyl-cyclopropen-1-ylum)-
(2',3'-di-t.-butyl-1'-chloro-cyclopropen-1'-yl)-thio-
ether-tetrafluoroborat(29/30)

660mg(3mMol) 2b wurden zusammen mit 546mg(3mMol) 27 in 30 ml absolutem Benzol gelöst und 2 h am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dann versetzte man mit 1mMol etherischer Tetrafluoroborsäure, entfernte das Benzol im Vakuum und versetzte den Rückstand mit 80 ml absolutem Ether, der etwa auf -50°C abgekühlt war. Das Produkt 29/30 fiel dabei farblos und kristallin aus. Man filterte durch eine N_2 -Fritte, wusch mit Ether nach und trocknete bei 15 Torr.

Ausbeute: 150mg (11% d.Th.) Schmp. $175-177^{\circ}\text{C}$ (Zers.)

$\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{SClBF}_4$ (454,79)	Ber.	58,09	H 7,97
	Gef.	57,15	H 7,83

IR(KBr): 2985(s);1866(vs);1533(vs);1470(s);
1424(s);1000(s) cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\tau = 8,54(\text{s};18\text{H})$

Die Abweichungen der gefundenen von den berechneten Analysenwerten sind auf geringe Anteile anderer Substanzen zurückzuführen, deren vollständige Abtrennung nicht gelang.

19) sym-Bis-(2,3-di-t.-butyl-cyclopropen-1-ylum)-hydrazin-
bisperchlorat(38b)

664mg(4mMol) 17b und 208mg(2mMol) Hydrazin-dihydrochlorid wurden in 30 ml Methanol gelöst. Dann wurde 4 h am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Man entfernte den Methylalkohol im Vakuum bei 15 Torr und versetzte den Rückstand mit 20 ml Acetonitril. Unter Rühren und Kühlen mit Eiswasser wurden 2mMol 70%ige Perchlorsäure zugetropft. Danach wurde noch kurze Zeit weitergerührt und dann das Produkt 38b mit Ether ausgefällt. Man löste erneut,

diesmal in absolutem Methylenchlorid und fällte 38b mit Ether in Form farbloser Nadeln aus. Waschen mit Ether und Trocknen im Wasserstrahlvakuum ergab 380mg (32% d.Th.).

Schmp. 218°C (Zers.)

Die Substanz kristallisiert mit 1 Mol H₂O.

C₂₂H₄₀N₂Cl₂O₉ (547,31) Ber. C 48,26 H 7,31 N 5,11
Gef. C 48,50 H 7,39 N 5,05

IR(KBr): 2985(s);1897(s);1492(s);1464(m);1373(s) cm⁻¹

¹H-NMR(CDCl₃): τ=8,52(s,36H)

UV(CH₂Cl₂): nur Endabsorption

20) Deprotonierung von 38b

265mg (0,5mmol) 38b wurden in 15 ml absolutem Methylenchlorid gelöst und unter Umschütteln mit der Lösung von 110 mg (0,5 mmol) 1,8-Bis-(dimethyl-amino)-naphthalin in 5 ml absolutem Methylenchlorid versetzt. Es entstand eine klare, farblose Lösung. Nach 5 Minuten versetzte man mit 60 ml absolutem Ether und filtrierte vom ausgefallenen Naphthalinammoniumsalz ab. Das Filtrat enthielt keine etherunlöslichen Bestandteile mehr. Bei RT wurde das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abgezogen, wobei ein bräunliches, zähflüssiges, klares Öl zurückblieb. Dieses Öl stellte das Azin 41 dar. Zur Entfernung von Lösungsmittelresten wurde es noch 1 h im Ölvakuum bei 25°C behandelt.

Ausbeute: 100mg (61% d.Th.)

IR(KBr): 3012(s);1904(s);1855(s);1577(vs);
1492/1470(m);1575(s) cm⁻¹

¹H-NMR(CDCl₃): τ=8,70(s;18H)

Durch Umsetzung mit Perchlorsäure ließ sich 38b wieder zurückgewinnen.

21) 1-Hydrazino-2,3-bis-(di-i.-propylamino)-cyclopropenylium-
chlorid (39)

Man löste 306mg(1mMol) 2c in 15 ml Methanol auf und fügte unter Schütteln 150 mg(3mMol) Hydrazinhydrat in 5 ml Methanol hinzu. Anschließend wurde 1 h am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Man ließ abkühlen, versetzte mit 15 ml H₂O sowie 50 ml Methylenchlorid und trennte dann im Scheidetrichter die organische Phase ab. Der Auszug wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und dann die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das zurückbleibende, leicht bräunliche, zähflüssige Öl wurde 2 h im Ölvakuum auf 40°C erwärmt. Dabei wandelte sich das Öl in einen hellgelben, spröden und lockeren Festkörper um. Das Produkt 39 ist in dieser Form noch nicht ganz rein, kann aber für die beschriebenen Umsetzungen verwendet werden. Die - mit deutlichem Substanzverlust verbundene - Reinigung erfolgte durch Lösen in möglichst wenig absolutem Methylenchlorid und Ausfällen von 39 mit Ether. Man saugte ab, wusch das farblose Kristallisat mit absolutem Ether und trocknete bei 15 Torr.

Anmerkung: Die Umsetzung verläuft zu mindestens 95% d.Th. zum Produkt 39. Die mitgebildeten Fremdsubstanzen zeigen ein zu 39 sehr ähnliches Lösungsverhalten, wodurch die Reinigung erschwert wird.

Ausbeute (gereinigtes Produkt): 130 mg (42% d.Th.) Schmp.167-69°C

C ₁₅ H ₃₁ N ₄ Cl (304,1)	Ber. C 59,24	H 10,52	N 18,41
	Gef. C 59,24	H 10,15	N 18,47

IR(KBr): 3225(m);3144(m);2949(s);1639(m);
1515(vs);1367(s);1333(s) cm⁻¹

¹H-NMR(CDCl₃): τ =6,02(m;4H);8,56/8,66(d;2H,J=10Hz)

UV(CH₂Cl₂): =227nm; =17600

MS m/e = 266(100%); 250(30%); 166(40%); 150(40%).

22) 1,2-Bis-(di-i.-propylamino)-3-methylamino-cyclopropenylium-
perchlorat(43)

Zur Lösung von 371mg (1mMol) 2e in 20ml absolutem Methylenchlorid wurden 101mg (1mMol) Trimethylaminoboran in 10ml absolutem Methylenchlorid zugetropft. Die Zugabe erfolgte bei RT unter N₂. Man erhitze 48 h am Rückfluß und filtrierte die klare farblose Lösung von dem darin suspendierten Festkörper ab. Nach Versetzen mit abs. Ether schied sich 43 in farblosen Kristallen ab, die abgesaugt, mit Ether gewaschen und im Wasserstrahlvakuum getrocknet wurden.

Ausbeute: 200mg (54% d.Th.) Schmp. 247-250°C (Zers.)

C₁₆H₃₂N₃ClO₄ (365,79) Ber. C 52,52 H 8,81 N 11,48
Gef. C 52,47 H 8,94 N 11,40

IR(KBr): 2965(m); 1526(vs); 1455(m); 1408(w); 1371(m) cm⁻¹

¹H-NMR(CDCl₃): = 6,17(m;4H); 6,70/6,80 (d;3H,J=10Hz);
8,60/8,73 (d;24H,J=13Hz)

MS: m/e = 266 (K; 83%); 265 (K-H; 85%) 251 (K-CH₃; 33%) 224(100%)

23) 1,2-Bis-(di-i.-propylamino)-3-deutero-cyclopropenylium-
perchlorat(46)

Die Darstellung von 46 erfolgte analog Vorschrift 9 unter Verwendung von D₂O.

Ausbeute: 285mg(85% d.Th.)

46 bildet farblose Nadelchen vom Schmp. 211-213°C (Zers.)

C₁₅H₂₈DN₂ClO₄ (337,8) Ber. C 53,29 H 8,29 N 8,29
Gef. C 53,15 H 8,32 N 8,15

IR(KBr): Bande bei 3105 cm^{-1} fehlt; neue Bande bei $2350(\text{m})\text{ cm}^{-1}$. Ansonsten mit dem IR von 15 identisch.

UV(CH_2Cl_2): nur Endabsorption

24) H/D-Austausch an 15 im sauren Milieu

67mg(0,2mMol) 15 wurden in 3ml konz. D_2SO_4 eingetragen; nach kurzem Schütteln entstand eine klare, farblose Lösung, die nach 5 Minuten tropfenweise zu 12 ml D_2O gegeben wurde. Man extrahierte mit Methylenchlorid und trocknete die organische Phase über Magnesiumsulfat; anschließend fällte man aus der filtrierten Lösung mit Ether 64 mg eines farblosen Salzes, das sich in jeder Hinsicht als identisch mit dem nach Vorschrift 22 dargestellten 46 erwies. Die erhaltene Menge an 46 entspricht einer Ausbeute von 95% d.Th.

25) Bis-[2,3-bis-(di-i.-propylamino)-cyclopropen-1-ylum]-ether-bistribromid(48)

336mg(1mMol) 15 wurden in 20 ml absolutem Methylenchlorid gelöst und mit 320 mg (2mMol) Brom, gelöst in 10 ml absolutem Methylenchlorid, tropfenweise versetzt. Die entstandene klare, rote Lösung erhitze man 24 h am Rückfluß zum Sieden. Dann fällte man mit absolutem Ether gelbliche Kristalle von 48 aus. Das Produkt wurde abgesaugt, mit Ether gewaschen und bei 15 Torr getrocknet.

Ausbeute: 210mg (32% d.Th.)

Schmp. ab 230°C (Zers.)

$\text{C}_{30}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{OBr}_6$ (967,4)

Ber. C 37,24 H 5,83 N 5,78

Gef. C 37,45 H 5,80 N 5,57

IR(KBr): Bis auf zusätzliche starke Absorption bei 1092 cm^{-1}

mit dem IR von 15 identisch.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3 + \text{Aceton-}d_6)$: $\tau = 5,78(\text{m}; 8\text{H}); 8,48/8,60(\text{d}; 48\text{H},$

$J=12\text{Hz})$

MS $m/e = 380(33\%); 252(17\%); 237(33\%); 224(100\%)$.

UV(CH_2Cl_2): $\lambda = 237\text{nm}$; $\epsilon = 23200$.

26) Dichlor-(2,3-di-t.-butyl-cyclopropenyliden)-
palladium(II) (50b)

220mg (1mMol) 2b wurden in 35 ml absolutem Benzol gelöst. Unter Stickstoff fügte man 106 mg (1mMol) Palladium-mohr dazu, welches man vorher im Ölvakuum 2 h auf ca. 250°C erhitzt (Metallbad) und dann mit Stickstoff gespült hatte.

Die obige Suspension wurde unter Feuchtigkeitsausschluß 2 Tage unter gutem Rühren am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde filtriert, mit Methylenchlorid gespült und dann die Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum entfernt. Der feste gelbe Rückstand wurde in 10 ml absolutem Methylenchlorid gelöst und mit absolutem Ether das Produkt 50b als amorpher, gelb-brauner NS ausgefällt. Man saugte ab, wusch mit Ether nach und trocknete bei 15 Torr.

Ausbeute: 200mg (61% d.Th.)

Schmp. Zers. ab 225°C

$\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{Pd}_2\text{Cl}_4$ (655,14)	Ber. C 40,34	H 5,54
	Gef. C 40,27	H 5,44

IR(KBr): 2970(m); 1920(m); 1480(s); 1457(s); 1396(vs);
1385(s); 1355/1340(m); 1230(s) cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\tau = 8,53(\text{s})$;

MS $m/e = 655(2\%); 335(76\%); 300(61\%); 285(100\%); 231(6\%)$

27) Dichlor-[2,3-bis-(di-i.-propylamino)-cyclopropenyliden]-palladium(II) (50c)

50c wurde analog 50b aus 612mg(2mMol) 2c und 212mg(2mMol) Palladium-mohr dargestellt. Man erhielt 520mg (63% d.Th.) 50c in Form eines feinen gelben amorphen Pulvers, das sich ab 185°C zersetzte.

$C_{30}H_{56}N_4Pd_2Cl_4$ (823,30) Ber. C 42,51 H 6,81 N 6,80
Gef. C 42,21 H 6,95 N 6,87

IR(KBr): 2980(s);1855(m);1500(vs);1455(s);
1400(m);1372(m);1338(s) cm^{-1}

1H -NMR(Aceton- d_6): τ =6,0(m;8H);8,39/8,49(d;48H, J=10Hz)

UV(CH_2Cl_2): λ =325nm; ϵ =4100

MS:m/e= 234(13%);193(13%);123(100%);108(46%)

28) Monochlor-[2,3-bis-(di-i.-propylamino)-cyclopropen-1-ylid]-Palladium(II)-hexachloroantimonat(51a)

411mg(0,5mMol) 50c wurden in 20 ml absolutem Methylenchlorid gelöst und mit 297 mg(1mMol) Antimonpentachlorid unter Rühren bei RT tropfenweise versetzt. Es bildete sich rasch ein kristalliner Niederschlag. Nach dem Ende des Zutropfens rührte man noch 20 Minuten weiter, versetzte dann mit 10 ml absolutem Tetrachlorkohlenstoff und filtrierte. 51a hinterblieb nach dem Waschen mit Tetrachlorkohlenstoff und Trocknen im Ölvakuum als gelbes, luftstabiles Kristallisat.

Ausbeute: 700mg (94% d.Th.)

Schmp. Zers. ab 185°C

$C_{15}H_{28}N_2PdSbCl_7$ (712,65) Ber. C 25,28 H 3,96 N 3,93
Gef. C 26,52 H 4,50 N 4,15

IR(KBr): bis auf eine neue Bande bei 1595 cm^{-1} mit dem IR von 51b identisch, dte. 1H -NMR(CD_3CN)

Die Elementaranalyse wird durch Lösungsmittelreste, die auch bei Behandlung im Ölvakuum nicht entfernenbar sind, verfälscht.

29) Monochlor-[2,3-bis-(di-i.-propylamino)-cyclopropen-1-ylum]-Palladium(II)-trifluormethansulfonat(51b)

Eine Lösung von 411mg(0,5mMol) 50c in 30ml absolutem Methylenchlorid wurde mit der Suspension von 257mg(1mMol) Silbertrifluormethansulfonat in 30 ml absolutem Ether 1/2 h bei RT gerührt. Dabei bildete sich ein feiner, weißer Niederschlag von Silberchlorid. Man filtrierte durch ein mit Magnesiumsulfat beschichtetes Faltenfilter und erhielt dabei ein klares, dunkelrotes Filtrat. Bei Versetzen mit absolutem Ether fällte man daraus ein dunkles Öl. Es gelang nicht, das Produkt kristallin zu erhalten; bei einstündigem Behandeln des Öls im Ölvakuum bei RT erstarrte es zu einer harten, durchsichtigen, lackartig glänzenden, spröden Masse.

Ausbeute: 220mg (73% d.Th.)

Schmp. 118-123°C

$C_{16}H_{28}N_2PdClF_3SO_3$ (527,24)	Ber. C 36,45	H 5,35	N 5,31
	Gef. C 35,85	H 5,77	N 5,55

IR(KBr): 300(s);1870(s);1525(vs);1464(m);1408(m);

1380(m);1345(s) cm^{-1}

1H -NMR(CD_3CN): τ =6,07(m;4H);8,48/8,58(d;24H,J=10Hz)

MS:m/e 237(55%);123(100%);108(83%)

Aufgrund der Darstellungsmethode gelingt es nicht, geringe anorganische Verunreinigungen zu beseitigen.

30) Lithiierung von 15 (52)

Methode A:

Eine Lösung von 337mg(1mMol) 15 in 15 ml absolutem Methylenchlorid wurde mit Aceton/Trockeneis auf -78°C gekühlt und tropfenweise mit 1mMol n-Butyllithium, gelöst in n-Hexan, versetzt.

Die Reaktion erfolgte unter Ausschluß von H_2O in absoluten Lösungsmitteln unter Stickstoff. Die gebildete klare, gelbe Lösung wurde für die beschriebenen Synthesen direkt eingesetzt. Ein Aufbewahren der Lösung ist nicht empfehlenswert.

Methode B:

Eine Lösung von 371mg (1mMol) 2e wurde in der oben beschriebenen Weise mit n-Butyl-lithium umgesetzt. Dabei bildete sich ebenfalls eine klare, gelbe "Carbenoid-Lösung" die direkt verwendbar war.

31) 1,2-Bis-(di-i.-propylamino)-3-methyl-cyclopropenylium-perchlorat(55)

Zu einer nach Vorschrift 29 hergestellten Lösung von 1mMol 52 in 15ml Methylenchlorid wurde bei $-78^{\circ}C$ eine Lösung von 120mg (1mMol) Fluorsulfonsäuremethylester in 3ml Methylenchlorid zuge tropft. Nach dem Ende der Zugabe lag eine klare, gelbe Lösung vor, die man langsam auf RT kommen ließ. Dabei fiel Lithiumperchlorat aus, welches nach 12 h Stehen abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde mit Ether versetzt, worauf sich 55 in farblosen Kristallen abschied. Zur weiteren Reinigung wurde nochmals in Methylenchlorid gelöst und mit Ether gefällt. Dann wurde das Produkt im Wasserstrahlvakuum getrocknet.

Ausbeute: 230mg (66% d.Th.)

Schmp. $155-157^{\circ}C$

$C_{16}H_{31}N_2ClO_4$ (350,45)

Ber. C 54,79 H 8,85 N 7,99

Gef. C 55,26 H 9,08 N 8,35

IR(KBr): 2975(s); 1930(s); 1555(m); 1480(m); 1450(m); 1390(m) cm^{-1}

UV(CH_2Cl_2): nur Endabsorption

1H -NMR($CDCl_3$): τ = 5,78(mc; 4H); 7,40(s; 3H); 8,43/8,53(d; 24H, J=10Hz)

32) Lithium-1-carboxylato-2,3-bis-(di-i.-propylamino)-
cyclopropenyliumperchlorat(56)

Zu einer nach 29) dargestellten Lösung von 1mMol 52 in 15ml Methylenchlorid fügte man unter N_2 -Schutz bei $-78^{\circ}C$ ein Stückchen Trockeneis, wobei möglichst rasch gearbeitet wurde, um das Ankondensieren von H_2O an das Trockeneis zu vermeiden. Sofort bildete sich eine rote Lösung. Man rührte noch einige Minuten bei $-78^{\circ}C$ und ließ die Reaktionsmischung dann auf RT kommen. Aus der dann vorliegenden, unverändert klaren, roten Lösung wurde mit Ether ein farbloser Niederschlag von 56 gefällt. Das Salz wurde in einer N_2 -Fritte abgesaugt, mit Ether nachgewaschen und nach dem Trocknen (15 Torr) im Schlenkrohr aufbewahrt.

Ausbeute: 270mg (70% d.Th.) farbloses, hygroskopisches Kristallpulver vom Schmp. $250^{\circ}C$ (beginnende Zers.)

$C_{16}H_{28}N_2LiClO_6$ (386,45)	Ber. C 49,68	H 7,25	N 7,25
	Gef. C 48,79	H 7,31	N 7,14

IR(KBr): 1920(m);1630(s);1560(s);1450(s);1300(m);1264(m) cm^{-1}

Die Abweichungen werden durch geringe, nicht abtrennbare Verunreinigungen durch Lithiumsalze bewirkt.

33) 1-Methoxycarbonyl-2,3-bis-(di-i.-propylamino)-
cyclopropenyliumperchlorat(58)

Zu einer Lösung von 1mMol 52 in 15ml Methylenchlorid wurden bei $-78^{\circ}C$ unter N_2 etwa 100mg Trockeneis gegeben. Man rührte 5 Minuten und versetzte dann tropfenweise mit einer Lösung von 120mg (1mMol) Fluorsulfonsäuremethylester in 3ml Methylenchlorid. Nach weiteren 5 Minuten Rühren wurde das Kältebad entfernt. Die zunächst klare gelbe Lösung schied bis zum Erreichen der RT einen farblosen anorganischen Niederschlag ab, der abfiltriert wurde.

Das Filtrat lieferte beim Versetzen mit Ether 250mg (63% d.Th.) reines 58 in Form farbloser Kristalle vom Schmp. 174-176°C. 58 ist sehr hydrolyseempfindlich und wird am besten im Schlenkrohr unter N₂ aufbewahrt.

C₁₇H₃₁N₂ClO₆ (394,45) Ber. C 51,72 H 7,86 N 7,10
Gef. C 52,03 H 7,81 N 7,23

IR(KBr): 3010(w); 1900(s); 1725(s); 1610(s); 1465(m); 1380(m) cm⁻¹

¹H-NMR(CDCl₃): τ = 5,83(mc; 4H); 6,0(s; 3H); 8,43/8,53(d; 12H, J=10Hz); 8,47/8,57(d; 12H, J=10Hz)

MS(70eV): 295(K, 52%); 251(K-CO₂; 100%)

34) 1,1-Bis-[1',2'-bis-(di-i.-propylamino)-cyclopropen-3-ylid]-2,3-diphenyl-cyclopropen-bis-perchlorat(59)

Man setzte zu einer frisch bereiteten Lösung von 1mMol 52 in Methylenchlorid die Lösung von 130mg(0,5mMol) 2a tropfenweise hinzu. (bei -78°C unter Stickstoff) Die Reaktionsmischung färbte sich tiefrot und ein farbloser Niederschlag fiel aus. Gegen Ende des Eintragens schwächte sich die rote Farbe ab. Langsam auf RT erwärmt, lag eine schwach gelbe Lösung mit einem darin suspendierten farblosen Festkörper vor. Man filtrierte und versetzte das Filtrat vorsichtig mit abs.Ether. Das Reaktionsprodukt neigt dazu, ölig auszufallen und ist nur schwer kristallin zu erhalten. In der Reaktionslösung gebildete Verunreinigungen zeigen sehr ähnliche Löslichkeitseigenschaften, deren Abtrennung daher nur unvollständig gelang.

Ausbeute 262mg (61% d.Th.)

Schmp. 149-151°C (Zers.)

C₄₅H₆₆N₄Cl₂O₈ (861,33) Ber. C 62,72 H 7,71 N 6,49
Gef. C 61,87 H 7,78 N 6,13

IR(KBr): 2960(s); 1890(s); 1805(m); 1550(vs); 1450(s); 1380(s); 1350(s) cm⁻¹

$^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{CN})$: $\tau = 2,33(\text{mc}; 10\text{H})$; $6,0(\text{m}; 4\text{H})$; $6,57(\text{m}; 4\text{H})$;
 $8,50/8,60(\text{d}; 24\text{H}, J=10\text{Hz})$; $8,76/8,85(\text{d}; 24\text{H}, J=9\text{Hz})$

$\text{UV}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\lambda = 340\text{nm}$; $\epsilon = 16600$.

35) 1,2-Bis-(di-*i*.-propylamino)-3-(1',2',3'-triphenyl-3'-cyclopropenyl)-cyclopropenylium-perchlorat(61)

Zu einer Lösung von 1mMol 52 in 15ml Methylenchlorid wurden 366mg(1mMol) 62, gelöst in 6ml Methylenchlorid, zugetropft. Es wurde noch 30 Minuten bei -78°C gerührt, dann ließ man die Lösung langsam auf RT kommen. Dabei fiel ein farbloser Niederschlag aus, der sich auf Zusatz von 20ml H_2O auflöste. Die organische Phase wurde abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und nach dem Filtrieren mit Ether versetzt, worauf 61 in noch verunreinigter Form ausfiel. Nach zweimaligem Umfällen aus Methylenchlorid/Ether erhielt man 265mg(44% d.Th.) reines 61; Schmp. $200-203^\circ\text{C}$

$\text{C}_{36}\text{H}_{43}\text{N}_2\text{ClO}_4$ (602,5) Ber. C 71,70 H 7,14 N 4,65
 Gef. C 71,76 H 7,39 N 4,83

$\text{IR}(\text{KBr})$: $2880(\text{w})$; $1890(\text{s})$; $1540(\text{s})$; $1450(\text{m})$; $1380(\text{m}) \text{ cm}^{-1}$

$\text{UV}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\lambda = 310\text{nm}$; $\epsilon = 20200$

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\tau = 2,57(\text{mc}; 15\text{H})$; $6,17(\text{mc}; 4\text{H})$; $8,80(\text{mc}; 24\text{H})$

$\text{MS}(70\text{eV})$: $503(\text{K}, 2\%)$ $443(\text{K}-2\text{C}_2\text{H}_6, 100\%)$

36) Hydrogentetrafluoroborat des 1,2-Diphenyl-3-nitrito-cyclopropenylium-tetrafluoroborats(63a)

412mg(2mMol) 17a wurden in ca. 10ml trockenem flüssigen Schwefeldioxid gelöst. (Unter Stickstoff, Kühlung mit Aceton/Trockeneis) Unter Rühren wurden in einer Portion 234mg(2mMol) Nitro-

syltetrafluoroborat zugegeben. Unter möglichst vollständigem H_2O -Ausschluß rührte man 1/2 h bei $-78^{\circ}C$. Bald begann die Abscheidung eines farblosen Niederschlages. Am Ende der Reaktionszeit ließ man das Reaktionsgemisch langsam auf RT kommen und blies dabei ständig einen schwachen Stickstoffstrom über das siedende Schwefeldioxid. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels behandelte man den festen Rückstand noch 1h bei RT im Öivakuum. Anschließend versetzte man mit 25 ml absolutem Ether und filtrierte durch eine Stickstoffritze. 63a blieb in Form feiner farbloser Kristalle zurück; Trocknen im Vakuum.

Ausbeute: 220mg (27% d.Th.) Schmp. $150-153^{\circ}C$ (Zers.)

$C_{15}H_{11}NO_2B_2F_8$ (410,88) Ber. C 43,84 H 2,70 N 3,41
Gef. C 43,21 H 3,18 N 3,12

IR(KBr): 1905(m);1610(m);1481(w);1449(s) cm^{-1}

Preßling zersetzt sich rasch.

MS(70eV): m/e=178(100%); 152(2%); 105(64%)

Abweichungen in der Elementaranalyse durch geringe Reste von Nitrosyltetrafluoroborat.

37) Hydrogentetrafluoroborat des 1,2-di-t.-butyl-3-nitritocyclopropenylium-tetrafluoroborats(63b)

332mg(2mMol) 17b wurden zusammen mit 234mg(2mMol) Nitrosyltetrafluoroborat in der unter 35) beschriebenen Weise umgesetzt. Dabei erhielt man 63b als feine farblose Kristalle.

Ausbeute: 260mg (35% d.Th.) Schmp. $127-130^{\circ}C$ (Zers.)

$C_{11}H_{19}NO_2B_2F_8$ (370,84) Ber. C 35,62 H 5,16
Gef. C 39,11 H 6,42

IR(KBr): 2940(w);1876(s);1524(m);1370(m);1295(m) cm^{-1}

Preßling zersetzt sich rasch.

1H -NMR(CD_3CN): Singulett bei 8,58 τ .

Die erheblichen Abweichungen der gefundenen von den berechneten Werten, sind auf partielle Hydrolyse von 63b zum Tetrafluoroborat des Cyclopropenons 5b zurückzuführen.

Das Produkt sollte unter Stickstoff bei ca. -20°C aufbewahrt werden. Bei RT tritt langsame Selbstzerersetzung unter Bildung rötlicher Zersetzungsprodukte ein.

38) Hexachloroantimonat des 1,2-Bis-(di-i.-propylamino)-cyclopropenon-radikalkations(64)

Man löste 252mg(1mMol) 17c in 10 ml absolutem Methylenchlorid und tropfte dazu unter Rühren und Eiskühlung die Lösung von 296mg(1mMol) Antimonpentachlorid in 5 ml absolutem Methylenchlorid. Sofort nach Beginn der Antimonpentachloridzugabe färbte sich die Lösung tiefrot. Man rührte nach dem Ende der Antimonpentachloridzugabe noch 5 Minuten weiter und versetzt sodann mit absolutem Tetrachlorkohlenstoff. Das Radikalkation fiel aus in feinen rotvioioletten Kriställchen.

Ausbeute: 450 mg (76% d.Th.)* Schmp. $166-169^{\circ}\text{C}$ (Zers.)

$\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{OSbCl}_6$ (586,79)	Ber.	C 30,70	H 4,80	N 4,77
	Gef.	C 31,41	H 4,96	N 4,99

IR(KBr): 2965(s);1897(s);1512(vs);1449(vs);
1371(m);1342(s) cm^{-1}

Die Abweichungen in der Elementaranalyse rühren von geringen Beimengungen an nicht umgesetztem 17c her.

* Bei Anwendung des stöchiometrisch korrekten Molverhältnisses (von 1:1,5) sinkt die Ausbeute und die Reaktion läuft nicht mehr so sauber ab. (Weiteroxidation von 64)

39) Bishexachloroantimonat des 1,1-Dihydroxi-2,3-bis(di-i.-propylamino)-cyclopropan(66)

252mg(1mMol) 17c wurden mit 891mg(5mMol) Antimonpentachlorid in der bei 37 angegebenen Weise umgesetzt. Das intermediär gebildete 64 verschwand langsam unter gleichzeitiger Aufhellung der Reaktionslösung. Man ließ 2 Tage bei ca. -5°C stehen, wobei 66 in Form großer heller Kristalle ausfiel. Anschließend wurde 66 abgenutscht, mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen und bei 15 Torr getrocknet.

Ausbeute: 500mg (54% d.Th.)

Schmp. $130-132^{\circ}\text{C}$ (Zers.)

$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$ (939,24)

Ber. C 19,18 H 3,20 N 2,98

Gef. C 18,64 H 2,97 N 3,05

IR(KBr): 1663(m);1612(s);1538(vs);1457/1428(s);

1385(s);1319(s) cm^{-1}

40) Di-t.-butylcyclopropenthion(27)

2,2g(10mMol) 2b wurden in 15ml Cyclohexan gelöst und unter Rühren mit einer Lösung von 760mg(10mMol) Thioessigsäure in 5ml Cyclohexan tropfenweise versetzt. Dann 1 h am Rückfluß zum Sieden erhitzen. Anschließend wurden im Wasserstrahlvakuum alle bis zu einer Badtemperatur von 150°C flüchtigen Bestandteile entfernt. (bei ca. 14 Torr) Es blieb eine dunkelbraune, halbkristalline Masse zurück. Man versetzte mit 25 ml n-Pentan, erhitze kurz zum Sieden und kühlte die entstandene, leicht trübe Lösung in Aceton/Trockeneis. Das Thion fiel in Form farbloser Blättchen aus. Die Operation wurde nach dem Abnutschen wiederholt und das auf diese Weise gereinigte 27 bei 15 Torr getrocknet. Es empfiehlt sich, die Substanz im Kühlschrank aufzubewahren.

Ausbeute: 1g (55% d.Th.)

Schmp. 69-71°C

$C_{11}H_{18}S$ (182,3) Ber. C 72,48 H 9,95 S 17,57

Gef. C 72,45 H 9,77 S 18,11

IR(KBr): 2820(s); 1800/1770(m); 1475(s); 1350(vs);

1240/1218(s) cm^{-1}

1H -NMR($CDCl_3$): Singulett bei 8,58

41) Nitrosyltetrafluoroborat-Addukt des 1,2-Di-t.-butyl-
cyclopropenthions(70)

364mg(2mMol) 27 wurden in ca. 10ml flüssigem, trockenem Schwefeläioxid gelöst und mit 234mg(2mMol) Nitrosyltetrafluoroborat versetzt. Die Operation erfolgte bei -78°C unter Stickstoff. Man rührte 2 h und ließ dann die Lösung langsam auf RT kommen, wobei man ständig einen schwachen Stickstoffstrom über das verdampfende Lösungsmittel leitete. Der Rückstand wurde 1 h bei RT im Ölvakuum behandelt. Dann versetzte man mit 25 ml absolutem Ether und filtrierte den farblosen kristallinen Niederschlag von 70 über eine Stickstoffritze ab. Nachwaschen mit absolutem Ether und Trocknen im Vakuum.

Das Präparat ist sehr zersetzlich und kann nur unter Feuchtigkeitsausschluß im Kühlschrank aufbewahrt werden. Es gelang nicht, ein IR aufzunehmen, da sich KBr-Preßlinge sogleich zersetzten und Lösungen von 70 nur bei tiefer Temperatur stabil sind.

Ausbeute: 290mg (48% d.Th.)

$C_{11}H_{18}SNOBF_4$ (299,09) Ber. C 44,19 H 6,07

Gef. C 46,54 H 6,89

Tieftemperatur 1H -NMR bei -60°C in fl. Schwefeldioxid:

Singulett bei 8,41 τ (gegen i-TMS)

Abweichungen durch partielle Hydrolyse von 70.

42) 1,2-Diphenylcyclopropenthion-Jod-Addukt(72a)

444mg(2mMol) 69 wurden in 5 ml absolutem Acetonitril gelöst. Dazu tropfte man die Lösung von 508mg(1mMol) Jod in 5 ml absolutem Acetonitril unter Rühren bei RT. Noch während des Eintropfens begann die Abscheidung feiner roter Kristalle von 72a. Man rührte noch 1 h weiter und filtrierte. Nachwaschen mit absolutem Ether und Trocknen bei 15 Torr.

Ausbeute: 950mg (100%d.Th.) Schmp. 163-165°C (Zers.)

$C_{15}H_{10}SJ_2$ (476,12) Ber. C 37,85 H 2,12 S 6,73
Gef. C 37,87 H 2,12 S 6,63

IR(KBr): 1605(m);1375(vs);1330(vs);1314(m);1293(vs) cm^{-1} .

UV($CHCl_3$): $\lambda_1=325nm$; $\xi_1=20700$; $\lambda_2=291nm$; $\xi_2=23500$;
 $\lambda_3=280nm$; $\xi_3=23500$; $\lambda_4=266nm$; $\xi_4=23500$;

MS:m/e= 222(19%); 178(15%); 127(100%) 254(J₂)

43) 1,2-Di-t.-butyl-cyclopropenthion-Jod-Addukt(72b)

364mg(2mMol) 27 wurden mit 508mg(2mMol) Jod in der unter 41) beschriebenen Weise umgesetzt.

Ausbeute: 800mg (93% d.Th.) Schmp. 170-171°C (Zers.)

$C_{11}H_{18}SJ_2$ (436,13) Ber. C 30,30 H 4,17 S 7,37
Gef. C 30,49 H 4,11 S 7,16

IR(KBr): 2920(w);1476/1450(s);1360(s);1302(s);
1282(m);1175(vs) cm^{-1}

1H -NMR(CD_3CN): Singulett bei 8,50 τ .

UV(CH_2Cl_2): $\lambda_1=400nm$; $\xi_1=2800$; (Schulter)
 $\lambda_2=301nm$; $\xi_2=21900$;

44) 1,2-Di-t.-butylcyclopropenthion-Silbertrifluormethan-sulfonat-Addukt(73)

182mg(1mMol) 27 wurden in 30 ml absolutem Ether gelöst und mit 257 mg(1mMol) Silbertrifluoromethansulfonat versetzt. Der licht- und luftdicht verschlossene Kolbeninhalt wurde dann 12 h bei RT gerührt. 73 hatte sich nach dieser Zeit als feiner farbloser, kristalliner Niederschlag abgeschieden. Man saugte ab, wusch mit absolutem Ether und trocknete bei 15 Torr.

73 ist mäßig lichtempfindlich und sehr leicht hydrolysierbar.

Ausbeute: 360mg (80% d.Th.) Schmp. 160-161°C (Zers.)

$C_{12}H_{18}S_2AgF_3O_3$ (439,22) Ber. C 32,82 H 4,12

Gef. C 34,57 H 4,22

IR(kBr): 2950(s);1785(m);1477/1460(s);1400(m);1342(vs) cm^{-1}

1H -NMR(Aceton- d_6): Singulett bei 8,47 τ .

Abweichungen in den Analysenwerten durch partielle Hydrolyse zu 71.

45) Bis-[2,3-bis-(dimethylamino)-cyclopropen-1-yllo]-disulfid-bisperchlorat(78)

Man suspendierte 4,94g(10mMol) 2d in 25 ml Methanol und fügte unter Rühren und Kühlen mit Eiswasser die Lösung von 7,2g(30mMol) hydratisiertem Natriumsulfid ($Na_2S \cdot 9H_2O$) in 75ml dest. H_2O in 3-4 Portionen hinzu. Es fand eine sofortige Reaktion unter Wärmeentwicklung statt. Nach 15 Minuten lag eine dunkelgelbe bis rote Lösung mit einem gelben, darin suspendierten Feststoff vor. Man filtrierte über ein Faltenfilter von diesem (anorganischen) Feststoff ab und versetzte das Filtrat tropfenweise mit 10mMol Perchlorsäure (70%ig). Nach dem Ende des Eintropfens rührte man noch einige Minuten weiter und schüttelte dann dreimal mit je 100 ml Methylenchlorid aus. Die organische Phase wurde im Scheidetrichter

ter abgetrennt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die filtrierte Lösung wurde im Wasserstrahlvakuum auf ca. 40 ml eingengt und unter gutem Rühren mit Ether versetzt, wobei das Produkt in farblosen Nadeln ausfiel. Die Etherzugabe muß vorsichtig erfolgen, wenn man ein öliges Produkt vermeiden will.

Die Kristalle wurden mit Ether nachgewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 1,8g (71% d.Th.) Schmp. 212⁰C (Zers.)

$C_{14}H_{24}N_4S_2Cl_{12}O_8$ (511,34)

Ber. C 32,88 H 4,73 N 10,95 S 12,53

Gef. C 32,16 H 4,85 N 10,19 S 11,93

IR(KBr): 2940(m); 1940(vs); 1625(vs); 1450(m);

1418/1408(s) cm^{-1}

¹H-NMR(CDCl₃): Singulett bei 6,83τ.

MS(70eV): m/e = 156(100%); 124(15%); 112(80%)

46) 1-Amino-2,3-bis-(di-i.-propylamino)-cyclopropen-
diylium-hexachloroantimonat-perchlorat (83a)

Zu einer Lösung von 370mg(1mMol) 42 in 10ml absolutem Methylenchlorid wurden bei RT unter Feuchtigkeitsausschluß (und Rühren) 450mg(1,5mMol) Antimonpentachlorid, gelöst in 5ml Methylenchlorid, getropft. Sofort färbte sich die Lösung tiefrot und die Abscheidung des rotvioletten mikrokristallinen 83a setzte ein.

Nach dem Ende der Antimonpentachloridzugabe rührte man noch 1/2 h weiter, filtrierte dann und wusch den Rückstand mit Methylenchlorid nach.

Ausbeute 580mg (84% d.Th.)

Schmp. 165⁰ (Zers.)

$C_{15}H_{30}N_3O_4Cl_7Sb$ (685,9)

Ber. C 26,24 H 4,37 N 6,12

Gef. C 26,20 H 4,67 N 5,98

IR(KBr): 3450(m);3000(m);1615(s);1540(vs);1510(s);1470(m);
1450(m);1390(m) cm^{-1}

UV(CH_2Cl_2) $\lambda=510\text{nm}$; qualitativ

47) 1-Diazonio-2,3-bis-(di-i.-propylamino)-cyclopropenylium-
bis-tetrafluoroborat(84a)

370mg(1mMol) 42a wurden in 10 ml Acetanhydrid gelöst und bei RT unter Rühren mit 120mg(1mMol) Nitrosyltetrafluoroborat versetzt. Die Lösung färbte sich infolge des intermediären Auftretens von 83b intensiv rot, die Farbe schwächte sich jedoch rasch ab.

Nach 20 Minuten lag eine schwach rötliche klare Lösung vor. Man filtrierte von nicht umgesetztem Nitrosyltetrafluoroborat ab und versetzte das Filtrat mit absolutem Ether. Der ausfallende farblose Niederschlag wurde in einer N_2 -Fritte filtriert und nach dem Spülen mit Ether in absolutem Methylenchlorid gelöst, erneut ausgefällt und abgesaugt. 84a ist sehr hydrolyseempfindlich und wird am besten in einem Schlenkrohr aufbewahrt.

Ausbeute: 135mg(31% d.Th.)

Schmp. Zers. 80°C unter

N_2 -Entwicklung

IR(KBr): 3040(w);2940(w);2130(s);1870(m);1650(w);
1600(w);1570(s);1449(m);1410(w);1370(s) cm^{-1}

UV(CH_2Cl_2): $\lambda=294$; $\epsilon=10500$

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\tau=5,64(\text{mc};4\text{H})$; $8,41/8,51(\text{d};12\text{H},J=10\text{Hz})$

$8,64/8,74(\text{d};12\text{H},J=10\text{Hz})$

$\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{B}_2\text{F}_8$ (437,5)

Ber. C 41,14 H 6,40 N 12,80

Gef. C 41,40 H 6,64 N 12,52

48) 1-Diazonio-2,3-bis-(di-i.-propylamino)cyclopropenylium-
bis-hexachloroantimonat(83b)

304mg (1mMol) 39 wurden in 10ml absolutem Methylenchlorid gelöst und mit der Lösung von 1188mg (4mMol) Antimonpentachlorid in 10ml Methylenchlorid tropfenweise bei RT unter Rühren versetzt. Zu Beginn der Zugabe bemerkte man eine Rotfärbung der Lösung (intermediäres Auftreten von 92), die aber bald verschwand. Zugleich begann die Abscheidung von 83b. Nach dem Ende des Zutropfens lag eine gelbe Lösung mit einem darin suspendierten beigen Niederschlag vor, der abgesaugt, mit Methylenchlorid gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 820mg (88% d.Th.) Schmp. 96-99°C (Zers. unter N₂-Entwicklung)

C₁₅H₂₈N₄Sb₂Cl₁₂ (934,1) Ber. C 19,27 H 3,00 N 5,99
Gef. C 19,53 H 3,34 N 5,74

IR(KBr): Abgesehen von anionbedingten Absorptionen
identisch mit dem IR von 83a.

49) 2-Di-i.-propylcarbamoyl-2-di-i.-propylamino-vinyl-
diazonium-tetrafluoroborat(87)

370mg (1mMol) 42a wurden zusammen mit 120mg (1mMol) Nitrosyltetrafluoroborat in einem trockenen Schlenkrohr fest vorgelegt. Das Reaktionsgefäß wurde zunächst mit N₂ gespült und dann auf -78°C abgekühlt. Dann wurden ca. 20ml Schwefeldioxid einkondensiert, welches zuvor über eine 30cm Kieselgelsäule getrocknet worden war. Es entstand eine klare gelbe Lösung; nach 30 Minuten wurde das Schwefeldioxid abgedampft, indem man die Mischung auf RT kommen ließ. Der ölige Rückstand wurde in ab-

soluitem Methylenchlorid gelöst und das Diazoniumsalz 87 mit Ether ausgefällt. Nach Umfällen aus Methylenchlorid/Ether erhielt man 180mg (64% d.Th.) feine farblose Kriställchen von 87. Schmp. 174-176°C (Zers. unter N₂-Entwicklung)

C₁₅H₂₉N₄OBF₄ (368,15) Ber. C 48,93 H 7,93 N 15,21
 Gef. C 48,49 H 7,81 N 15,16

IR(KBr): 3076(m); 2960(s); 2140(s); 1650(s); 1585(s); 1460(s) cm⁻¹

UV(CH₂Cl₂): λ=295; ε=25000

¹H-NMR(CDCl₃): τ=3,47(s;1H); 6,92(mc;4H); 8,59(mc;12H)

MS(70eV): m/e= 252(K-HBF₄,N₂)

50) 1,1'-Bis-(triphenylphosphonio)-2,3,2',3'-tetraphenyl-bicyclopropenyl-bis-tetrafluoroborat(97)

Man löste 574mg(1mMol) 4a in 25ml absolutem Methylenchlorid, kühlte die Lösung (unter Stickstoff) auf -78°C und fügte unter gutem Rühren 500mg Zinkstaub auf einmal hinzu. Das Zink wurde zuvor 3 h bei 150°C im Ölvakuum ausgeheizt und dann unter Stickstoff zur Lösung von 4a gefügt, anschließend rührte man 30 Minuten bei -78°C, entfernte das Kältebad und ließ die Mischung sich langsam auf RT erwärmen. Die vorliegende Suspension wurde durch ein Faltenfilter filtriert und der RS mit absolutem Methylenchlorid nachgewaschen. Das erhaltene Filtrat wurde im Wasserstrahlvakuum bei RT vom Lösungsmittel befreit und das zurückbleibende klare, dickflüssige Öl 1 h bei 40°C im Ölvakuum behandelt. Dabei erstarrte das Öl zu einer porösen, schaumigen Masse.

Ausbeute: 400mg (69% d.Th.) Schmp. undeutlich, ca. 105°C

C₆₆H₅₀P₂B₂F₈ (1078,49) Ber. C 73,50 H 4,67
 Gef. C 65,62 H 4,52

IR(KBr): 2960(m); 1763(s); 1592(m); 1485(s); 1438(vs) cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3/\text{Aceton-}d_6)$: Multiplett bei 2,5

MS(70eV): m/e = 565 (54%); 452 (45%); 380 (100%);

Vermutlich sind die Abweichungen in den Ergebnissen der EA auf geringe Reste von Zinkchlorid zurückzuführen, die vom ölig anfallenden 97a festgehalten werden. Trotz verschiedener Versuche gelang es nicht, das Produkt in größerer Reinheit zu erhalten.

50a) Die Umsetzung von 1121mg (1 mmol) 1a mit 500mg Zinkstaub verlief in absolutem Methylenchlorid bei RT innerhalb von 20 Minuten. Nach dem Abfiltrieren des unlöslichen anorganischen Gemisches lag eine klare leicht grünlich gefärbte Lösung vor, die auf -78°C gekühlt wurde. Dann versetzte man langsam mit absolutem Ether, wobei das Produkt in Form farbloser Kristalle ausfiel. Die Mischung wurde kalt durch eine N_2 -Fritte filtriert und mit kaltem Ether nachgewaschen. Beim Erwärmen auf RT neigt das Kristallisat dazu, zu zerfließen; erfolgt die Etherzugabe bei RT, erhält man lediglich ein Öl. Die vollständige Abtrennung von anhaftenden schwerlöslichen Verunreinigungen gelang nicht.

Ausbeute: 180mg (23% d.Th.) Schmp. $96-100^\circ\text{C}$

$\text{C}_{66}\text{H}_{50}\text{P}_2\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$ (1573,24)	Ber. C	50,38	H	3,20
	Gef. C	48,41	H	3,46

IR(KBr) identisch mit dem IR von 97a

51) Bis-(1-triphenylphosphonio-2,3-di-t.-butyl-cyclopropen
-1-yl)-ether-bistetrafluoroborat(98)

534mg (1 mMol) 4b wurden in 30ml absolutem Benzol und 1 ml absolutem Methylenchlorid gelöst und mit 200mg Zinkstaub in einer Portion versetzt. Dann wurde 2 Tage am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die danach vorliegende Suspension wurde durch ein Faltenfilter filtriert und mit absolutem Methylenchlorid nachgewaschen. Nach Entfernen der Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum blieb ein schwachgelbes klares Öl zurück, das in absolutem Methylenchlorid gelöst wurde. Bei vorsichtigem Zusatz von absolutem Ether schied sich 98 in Form farbloser Kristalle ab, die filtriert, mit Ether gewaschen und bei 15 Torr getrocknet wurden.

Ausbeute: 340mg (68% d.Th.) Schmp. 207-210°C

$C_{58}H_{66}B_2P_2OF_8$ (1014,69)	Ber. C 68,64 H 6,54
	Gef. C 69,29 H 6,59

IR(KBr): 2976(s); 1457(m); 1438(s); 1369(m) cm^{-1}

1H -NMR($CDCl_3$): τ = 2,33(mc;30H); 9,0(s;36H)

D. Zusammenfassung

- Vier grundlegende Reaktionsprinzipien, alle in der Benzolreihe an vielen Beispielen studiert, wurden auf Cyclopropenylumsysteme übertragen, nämlich S_N - und S_E -Reaktionen, sowie die Oxidation bzw. Reduktion.

- Alle Ergebnisse zeigten, daß der Übergang von schwach elektronenschiebenden Aryl- und Alkylringssubstituenten zu aminosubstituierten Cyclopropenylumderivaten einen "Reaktivitätsprung" bewirkt. Es konnte gezeigt werden, daß dies dem starken +M-Effekt des letzteren Substituententyps zuzuschreiben ist.

- Mit Hilfe der nukleophilen Substitution gelang die Darstellung von Phosphonio-cyclopropenylum-dikationen, Derivaten also, bei denen ein Ringsubstituent selbst Träger einer positiven Ladung ist.

Die Hydrolyse dieser Salze führte, in Abhängigkeit von der Beschaffenheit der anderen beiden Ringsubstituenten, zu protonierten Cyclopropenonen (Aryl- und Alkylsubstituenten), bzw. über eine Redoxhydrolyse zu Cyclopropenylum-H-derivaten (Aminosubstituenten).

- Neben Triphenylphosphin wurden Cyclopropenylumsalze auch mit weiteren Nukleophilen - wie Cyclopropenonen und -thionen sowie Ammoniakderivaten - umgesetzt, wodurch eine Reihe neuer Systeme zugänglich wurde, die z.T. als wichtige Synthesebausteine Verwendung fanden.

- Durch einen H/D-Austausch gelang erstmalig der Nachweis, daß elektrophile aromatische Substitutionen an Cyclopropenylumsy-

stemen ablaufen können, wobei das Cyclopropenylkation als

-Base wirkt.

- Auch Palladio-cyclopropenyliumverbindungen reagierten unter drastischen Bedingungen mit Elektrophilen im Sinne einer S_E -Reaktion.

- Mit der Darstellung einer - von Yoshida irrtümlich für ein Cyclopropenyl-carben gehaltenen - Lithio-cyclopropenyliumverbindung gelangte man zu einem neuartigen Syntheton, dessen erhebliche Bedeutung für die Darstellung bisher unzugänglicher Cyclopropenyliumderivate aufgezeigt werden konnte.

- Bei der Oxidation aryl- und alkylsubstituierter Cyclopropenylium-salze erhielt man durchweg Addukte mit den Oxidationsmitteln. Eine tatsächliche Oxidation, d.h. der vollständige Übergang eines Elektrons vom Cyclopropenyliumsystem auf das Oxidationsmittel, war nur bei aminosubstituierten Derivaten zu beobachten. Hier konnten neue Cyclopropenyl-radikalkationen bzw. -radikaldikationen dargestellt werden.

- Auf zwei voneinander unabhängigen Synthesewegen gelang die Darstellung des bisher nicht beschriebenen Diazonio-cyclopropenyliumsystems.

- Die reduktive Kupplung von Cyclopropenyl-phosphoniumsystemen und Phosphonio-cyclopropenylium-dikationen mittels Zink führte in einem Fall zur selektiven Bildung eines neuen, an den Brückenkopf-C-Atomen akzeptorsubstituierten Bicyclopropenylderivates.

E. Literaturverzeichnis

Literaturverzeichnis

- 1) D.T.Longone und E.S.Alexander, Tetrahedron Lett. 55,5815(1968)
- 2) M.A.Battiste und C.T.Sprouse, Jr., Tetrahedron Lett. 37,3165(1969)
- 3) Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band 4/3, S.767
- 4) R.Breslow, H.Höver und W.Chang, J.Am.Chem.Soc. 84,3168(1962)
- 5) CRC-Handbook of Chemistry and Physics, S.B-897, CRC-Press 1973
- 6) H.J.Bestmann und W.Kloeters, Angew.Chem. 89,55(1977).
- 7) T.E.Albright, M.D.Gordon, W.J.Freeman und E.E.Schweizer, J.Am.Chem.Soc. 98,6249(1976)
- 8) Topics in Phosphorous Chemistry, E.J.Griffith, Interscience Publishers, New York 1967, Vol.5, S.285
- 9) R.Rabinowitz und R.Marcus, J.Am.Chem.Soc. 84,1312(1962)
- 10) R.Appel, F.Knoll, W.Michel, W.Morbach, H.D.Wihler und H.Veltmann, Chem.Ber. 109,58(1976)
- 11) R.Appel, Angew.Chem. 87,863(1975);
Angew.Chem. Intern.Ed.Engl. 14,801(1975)
- 12) K.Schönafinger, Privatmitteilung
- 13) Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band 4/3, S.679 und S.17ff.
- 14) A.D.Walsh, Trans.Faraday Soc. 45,179(1945)
- 15) H.J.Bestmann in Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie, Band V, Verlag Chemie, Weinheim Bergstr. 1967, S.1ff.
- 16) R.Breslow, H.Höver und W.Chang, J.Am.Chem.Soc. 84,3168(1962)
- 17) R.Breslow und H.Höver, J.Am.Chem.Soc. 82,2644(1960)
- 18) K.Schönafinger, Privatmitteilung
- 19) Z.Yoshida, Abstract of the 2nd International Symposium on the Chemistry of Nonbenzoid Aromatic Compounds, Lindau 1974, S.23

- 20) R.Weiß, Habilitationsschrift, Universität München, 1976
- 21) R.Breslow und ChinYuan, J.Am.Chem.Soc. 80,5991(1958)
- 22) Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band 4/3,
S.774/775
- 23) R.Breslow, J.Am.Chem.Soc. 79,5318(1957)
- 24) R.Breslow, T.Eicher, A.Krebs, R.A.Peterson und J.Posner,
J.Am.Chem.Soc. 87,1320(1965)
- 25) Z.Yoshida, Topics in Current Chemistry 40,71(1973)
- 26) R.Weiß, Habilitationsschrift, Universität München, 1976, S.46
- 27) Z.Yoshida, Topics in Current Chemistry 40, S.47-72(1973)
- 28) R.Weiß, Habilitation Universität München 1976, S.26,36
- 29) W.M.Jones, M.E.Stowe, E.E.Wells jr. und E.W.Lester, J.Am.Chem.
Soc. 90,1849(1968)
- 30) Z.Yoshida, Topics in Current Chemistry 40,66(1973)
- 31) Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band 4/3, S.743
- 32) F.Gerson, G.Pleittner und Z.Yoshida, Mol.Phys. 21,1027(1971)
- 33) R.Weiß, Habilitation Universität München 1976, S.45
- 34) G.Scheibe in "Optische Anregung organischer Systeme",
Verlag Chemie 1966, S.109 und dort zit.Lit.
- 35) G.Scheibe, C.Jutz, W.Seiffert und D.Grosse, Angew.Chem. 76,270
(1969)
- 36) R.Weiß, Habilitation Universität München 1976, S.126
- 37) K.Öfele, J.Organomet.Chem. 22 (1970) C9-C11
- 38) Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 4/3, S.703
- 39) G.L.Closs und L.E.Closs, J.Am.Chem.Soc. 85,99(1963)
- 40) R.Weiß, Habilitation Universität München 1976, S.126
- 41) D.Martens, Dissertation Univ.München 1974, S.118
- 42) W.Breslow, P.Gal, H.W.Chang und L.Altmann, J.Am.Chem.Soc. 87,
5139(1965)

- 43) St.Andrae, Dissertation Univ. München, 1975, S. 12
- 44) Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 6/2, S.359
- 45) Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 7/2b, S.1930
- 46) Y.Kitahara und M.Funamizu, Bull.Chem.Soc. Jap. 37,1897(1964)
- 47) J.W.Lown und T.W.Maloney, J.Organomet.Chem. 35,1716(1970)
- 48) Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 9, S.61
- 49) E.Eyal und A.Treinin, J.Am.Chem.Soc. 86,4287(1964)
- 50) Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, Bd. E III 6, S.977
und dort zit.Lit.
- 51) Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 9, S.43
- 52) Z.Yoshida, Topics in Current Chemistry 40,63(1973)
- 53) Z.Yoshida, Topics in Current Chemistry 40,53(1973)
- 54) R.Weiß, Habilitation Universität München 1976, S.26
- 55) W.K.Musker, P.B.Roush, J.Am.Chem.Soc. 98,6745(1976)
- 56) F.Wessely und F.Grill, Monatshefte für Chemie, 77,282/291(1947)
- 57) R.Weiß und K.Schlöter, Tetrahedron Lett. 40,3491(1975)
- 58) F.Gerson, G.Plattner und Z.Yoshida, Mol.Phys. 21,1027(1971)
- 59) R.Weiß, Habilitation Universität München 1976, S.111
- 60) Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 4/3, S.743
- 61) R.Weiß, Habilitation Universität München, S.113
- 62) K.Bott, Chem.Ber. 108,402(1975)
- 63) K.Bott, Tetrahedron Lett., 22,1251(1966)
- 64) Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 10/3, S.78
- 65) R.Weiß, Habilitation Universität München 1976, S.99
- 66) P.Menzel und F.Effenberger, Angew.Chem. 87,71(1975)
- 67) A.J.Fry, R.L.Krieger, J.Agranat und E.Aharon-Shalom,
Tetrahedron Lett. 52,4803(1976)
- 68) R.W.Johnson, Tetrahedron Lett., , 589(1976)

- 69) H.Kölbl, Disseration in Vorbereitung
- 70) R.Weiß, Habilitation Universität München 1976, S.92
- 71) R.Weiß, Habilitation Universität München 1976, S.93
- 72) R.Breslow und J.Posner, Org.Synth. Vol. 47,62
- 73) J.Ciabattoni und E.C.Nathan, J.Am.Chem.Soc. 91,4766(1969)
- 74) B.Föhlisch und P.Bürgle, Tetrahedron Lett., 30,2661(1965)
- 75) S.W.Tobey und R.West, J.Am.Chem.Soc. 86,4215(1964)
- 76) J.Sepiol und R.L.Soulen, J.Org.Chem. 40,3791(1975)

Lebenslauf

- 4.11.1947 Geboren in München; Eltern: Ing. Franz Priesner
und Elisabeth Priesner, geb. Wertschnig
- 1955-1959 Besuch der Grundschule in München
- 1959-1968 Besuch des Maria-Theresien-Gymnasiums in München
und des Grafinger Gymnasiums
- Juli 1968 Abitur am Gymnasium Grafing
- WS 68/69 Beginn des Studiums an der Ludwig Maximilians-
Universität München
- Okt. 1970 Diplomvorprüfung
- Dez. 1972 Diplomchemikerhauptprüfung und Beginn der Diplom-
arbeit. Leitung: Dr. R. Weiß
- Juli 1974 Abschluß der Diplomarbeit. Seither Promotion.
Leitung: Dr. R. Weiß.

